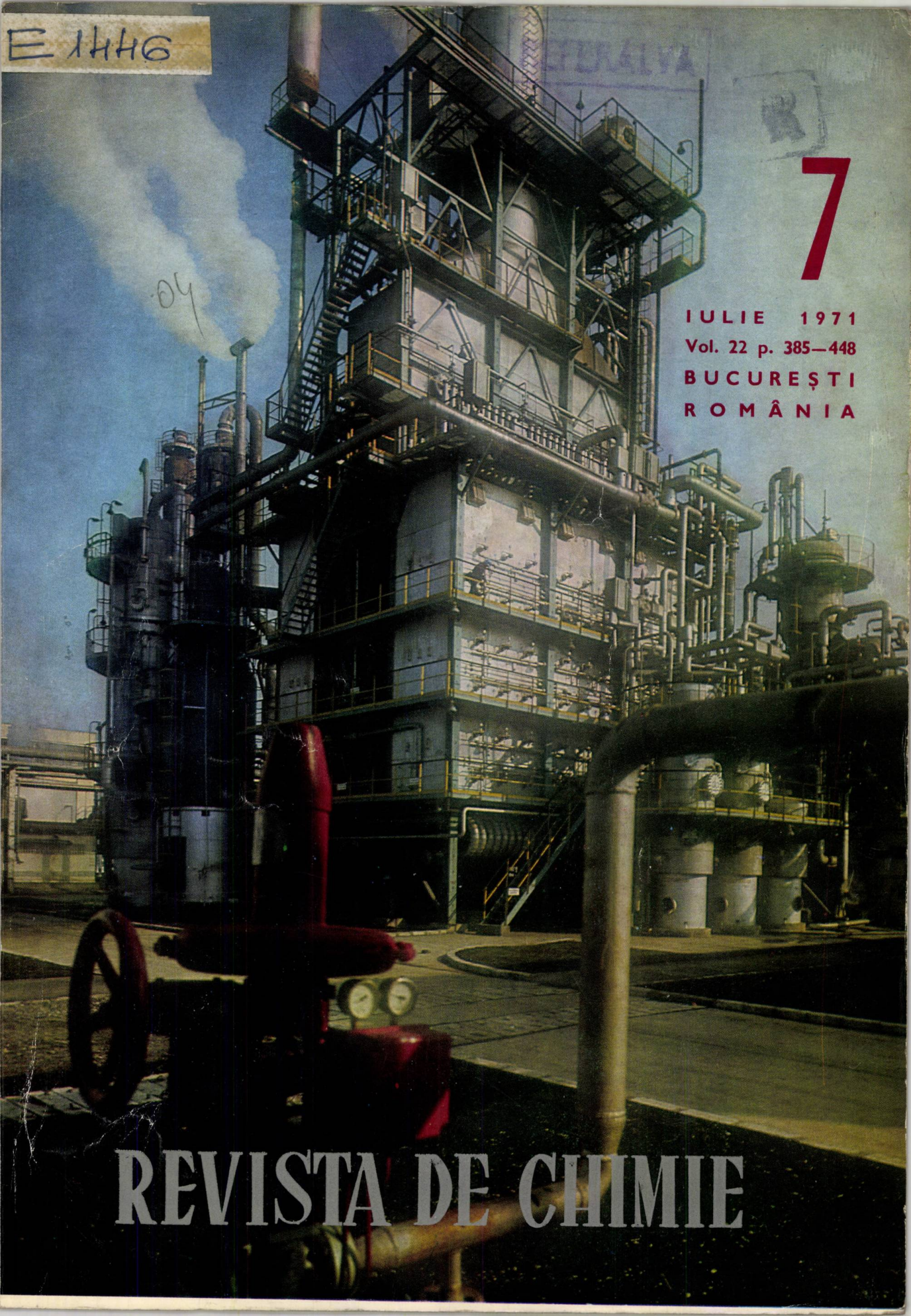
E 1446



7

IULIE 1971
Vol. 22 p. 385—448
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

Ministerul Industriei Chimice

PETROM

PUTEȚI OBȚINE PRIN INTERMEDIUL PETROM:

- Instalații chimice și rafinării.
- Licențe privind invenții și Know-how.
- Studii de fezabilitate, de amplasament și profil pentru rafinării de petrol, uzine și instalații chimice.
- Cercetări tehnologice și soluționări tehnice în institute specializate în domeniul prelucrării țițeiului și a industriei chimice.
- Proiecte tehnologice, tehnice, de construcții și montaj.
- Extinderi și modernizări de rafinării și uzine chimice existente.
- Utilaje, echipamente și materiale.
- Asistența tehnică pentru montaj și punerea în funcțiune a instalațiilor.
- Instruirea personalului clientului, tehnic și de operare.
- Orice lucrări de inginerie chimică.

PETROM

INTREPRINDERE de STAT
pentru
COMERT EXTERIOR

PETROM * BUCURESTI - ROMANIA * PETROM

Nr. 7
IULIE
VOL. 22
1971

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREŞTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

M. FLORESCU 385—393 **Unele sarcini ale industriei chimice privind intensificarea producţiei agricole**

I. VODNÁR 394—396 **Descompunerea hidroperoxidului de cumen pe schimbători de ioni. IV. Rezultatele obţinute la descompunerea hidroperoxidului de cumen pe cationitul indigen „VIONIT CS-1", în condiţii statice**

GR. POP, V. IONIŢĂ şi R. BOERU 397—400 **Studii în domeniul catalizatorilor pentru oxidarea *o*-xilenului la anhidrida ftalică. 1. Determinarea parametrilor optimi de funcţionare a catalizatorilor**

C. STOICESCU 401—403 **Cinetica decarboxilării acidului β-(2-furil)-acrilic în topitură**

I. V. NICOLESCU, I. SUCIU şi V. PĂRĂUŞANU 404—406 **Determinarea căldurii de adsorbţie a etilenei şi acetilenei pe alumină utilizată drept suport pentru catalizatorii de tip alumină-Pd, prin metoda cromatografică**

V. IANCU şi P. FITORI 407—409 **Influenţa suportului asupra activităţii catalitice a catalizatorilor de pentoxid de vanadiu la oxidarea bioxidului de sulf**

C. A. MINA, J. RADU şi E. BĂLĂŞESCU 410—412 **Contribuţii asupra formării şi solubilizării unor aluminaţi de calciu**

T. D. IONESCU şi GH. TUDORACHE 413—414 **Recuperarea mercurului din apele reziduale prin schimb ionic**

GH. ANDREESCU, M. CONSTANTINESCU, GH. NICULESCU şi G. STURM 415—421 **Studiul unor sisteme disperse lichid-lichid. I. Influenţa agitării asupra sistemului clorură de alil-apă**

M. LÖBEL, F. ALEXANDRESCU şi A. LUCHIAN 422—427 **Criterii de standardizare optimizată a rezervelor cilindrice orizontale sub presiune**

GH. CRISTIAN şi R. Z. TUDOSE 428—434 **Aspecte noi în cinetica uscării**

L. VAICUM 435—438 **Contribuţii la aprofundarea proceselor care au loc la testarea biodegradabilităţii detergenţilor anionici de tip liniar alchil — benzen — sulfonat de sodiu (LAS) prin metoda germană**

CRONICĂ

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

438—442

DOCUMENTARE

443—448

RECENZII

400,421

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă reprezintă: Combinatul de îngrăşăminte Tîrgu Mureş

◇ ◇ ◇ ◇ ◇ CRONICĂ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇

Între 12 și 14 mai a.c. s-au desfășurat la Craiova lucrările conferinței pe țară „Chimizarea agriculturii". Această manifestație științifică a intrat în tradiție, prima ținîndu-se în anul 1955.

Conferința a fost organizată de către Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, Ministerul Agriculturii, Industriei Alimentare, Silviculturii și Apelor, Ministerul Industriei Chimice, cu sprijinul larg acordat de Consiliul județean al sindicatelor — Dolj și Universitatea — Craiova.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de către prof. dr. ing. O. Rusu, vicepreședinte al C.N.I.T., care a arătat importanța conferinței și a situat lucrările acesteia în etapa de dezvoltare actuală a industriei chimice și a agriculturii, etapă în care colaborarea și schimbul de experiență și de păreri între specialiști va sprijinii munca în cincinalul în care s-a pășit.

Tov. Constantin Bălălău, membru supleant al Comitetului executiv al C. C. al P.C.R., prim-secretar al Comitetului județean—Dolj, a adresat participanților un salut și a făcut aprecieri elogioase asupra muncii desfășurate, subliniind necesitatea ca discuțiile și dezbaterile între specialiști să fie conduse în spiritul dezvoltării industriei produselor chimice pentru agricultură și al colaborării strînse cu specialiștii din agricultură, în vederea obținerii celor mai bune rezultate.

Un deosebit interes pentru desfășurarea lucrărilor au prezentat referatele susținute de reprezentanții celor două ministere. Astfel, tov. ing. Vasile Vedeanu, director general în M.A.I.A.S.A., a evidențiat rezultatele obținute în institute și gospodării în uzilizarea îngrășămintelor și a pesticidelor, menționînd și unele piedici ce se cer a fi rezolvate și care pot deschide discuții între specialiști. Tov. ing. Mihail Florescu Ministrul industriei chimice a făcut o amplă trecere în revistă a activității desfășurate în utlima perioadă, în special, în dezvoltarea industriei de îngrășăminte, a pesticidelor și medicamentelor de uz zooveterinar.

S-a evidențiat în mod deosebit îmbunătățirea raportului între substanțele nutritive — azot, fosfor, potasiu — ca urmare a cererilor agriculturii și a construirii noilor uzine, raport ce se va îmbunătăți în continuare, concomitent cu reglementarea raportului și între insecticide — fungicide — ierbicide.

De asemenea, s-a insistat pentru lărgirea utilizării unor sortimente noi de produse, ca: îngrășăminte lichide, îngrășăminte cu microelemente, pesticide etc., menite să asigure sporuri de recolte și să dezvolte baza materială în agrotehnica modernă.

Referatul a apreciat pozitiv munca cercetătorilor în acest domeniu, dusă cu multă competență de către specialiștii agronomi și chimiști din institutele de cercetări departamentale, alături de prezența permanentă a învățămîntului superior, care s-a evidențiat în ultima perioadă prin realizări aplicative de actualitate.

Lucrările conferinței, desfășurate pe cele trei secții de specialitate, au adus în discuție probleme de mare însemnătate legate de producția îngrășămintelor, a pesticidelor și a medicamentelor de uz zooveterinar, precum și de utilizarea lor în diverse condiții de soluri, culturi și metode de lucru.

Trebuie menționată însemnătatea conferinței, datorită poziției pe care o are industria chimică în acest cincinal, și anume, producția de îngrășăminte va crește de aproape 4 ori, îngrășămintele complexe ocupînd un loc de frunte. Legat de această dezvoltare, conferința a avut un caracter important, prin aspectele pe care le-au luat discuțiile în vederea obținerii unor efecte maxime, prin utilizarea rațională a îngrășămintelor. Pierderea de substanță activă, prin folosirea cîtorva milioane de tone de produs, trebuie evitată sub orice formă și nici un efort nu este de prisos în această acțiune.

Tot pentru asigurarea utilizării raționale a substanței active în sol, s-a considerat necesar a se organiza și a se lua măsuri de cunoaștere a conținutului de microelemente în sol și a se începe producția organizată de îngrășăminte cu microelemente, așa cum se practică încă de mult timp pe plan mondial.

Pentru industria chimică, aceste măsuri prezintă o deosebită importanță la început de plan cincinal și constituie un indicator pentru mersul cercetărilor și construirea de uzine.

În legătură cu pesticidele, s-au expus referate și s-au discutat probleme actuale, legate, în special, de echilibrarea producției pe sortimentele: insecticide — fungicide, ierbicide și acaricide, după cererile și condițiile specifice țării noastre, de dezvoltarea producției de substanțe cu acțiune toxică scăzută pentru om și animale, cu acțiune selectivă, sistemice și cu remanență redusă. S-au discutat și s-au recomandat măsuri legate de diversificarea modului de condiționare, de ambalare și de prezentare — pulberi muiabile, granulate, uleioase, aerosoli etc.

În secția de specialitate privind producerea și folosirea substanțelor de uz furajer și veterinar, s-au evidențiat eforturile industriei de medicamente, care a lărgit simțitor gama de produse, și s-a recomandat în continuare obținerea de noi produse pentru materii prime furajere, conservanți pentru nutrețuri, nutrețuri combinate și a unor produse noi, cu efecte superioare în creșterea animalelor, ca: înlocuitori de lapte, nutrețuri cu valoare proteică superioară, antibiotice cu rol de stimulator, vitamine stabilizate și protejate etc.

În cele ce urmează se prezintă cîteva dintre titlurile referatelor expuse.

La secția de îngrășăminte, tov. conf. ing. Anton Constantinescu, director în M. I. Ch., a prezentat referatul „Perspectivele dezvoltării producției de îngrășăminte în țara noastră", iar ing. I. Rogoz, directorul general al Combinatului chimic — Craiova, referatul „Probleme actuale ale producerii îngrășămintelor cu azot."

Despre „Folosirea îngrășămintelor chimice la principalele plante de cultură" a vorbit, în numele unui colectiv de cercetători de la ICCPT, dr. ing. Cristian Hera.

Despre fertilizarea nisipurilor au prezentat un referat tov. prof. dr. ing. Liviu Pop, prof. dr. ing. Marius Popescu și lector univ. ing. Nicolae Marin de la Universitatea — Craiova.

Problema îngrășămintelor lichide a fost mult dezbătută în referatele tov. ing. S. Benari și colectiv, precum și al tov. ing. A. Doca, ing. Valeria Ionescu și ing. Cocan.

Ing. Uciu de la C.A.P. Dobrosloveni — Olt a arătat care sînt rezultatele obținute prin fertilizarea cu îngrășăminte chimice. În legătură cu epurarea apelor reziduale pe platformele de îngrășăminte, ing. N. Arion și ing. A. Doca au expus posibilitatea de a epura aceste ape cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

În secția de producere și folosire a pesticidelor au atras atenția referatele privind:

— Stadiul actual al chimizării protecției plantelor, prezentat de dr. ing. M. Petrescu — M.A.I.A.S.A.;

— Tendințele și perspectivele în domeniul folosirii pesticidelor, de dr. ing. T. Baicu și dr. Alexandri;

— Stadiul actual și considerații asupra dezvoltării producției de pesticide în țara noastră, de ing. Silvia Nicolau din M. I. Ch. și ing. C. Popa din IPROCHIM;

— Toxicitatea substanțelor chimice folosite în agricultură și problema sănătății publice, de dr. Barhad și colab. de la Institutul de igienă din București;

— Folosirea ierbicidelor în cultura plantelor de cîmp, de ing. I. Vlăduțiu și colab. de la I.C.C.P.T. — Fundulea.

La secția privind producerea și folosirea substanțelor de uz furajer și veterinar, între alte referate, se citează:

— Rolul substanțelor chimice folosite ca adjuvante în sporirea eficacității hranei animalelor, de prof. dr. doc. Gh. Bîia;

—Producerea și folosirea în țara noastră a medicamentelor de uz veterinar, de dir. gen. ing. F. Bucur, Centrala de medicamente și coloranți, și dr. Alfred Dumitrescu dir. gen. Dir. sanitară veterinară M.A.I.A.S.A.;

— Vitamine, vitaminoze și vitaminoterapia, de prof. dr. doc. I. Adamesteanu, Institutul agronomic—Cluj;

— Reziduuri de pesticide în alimentele de origină animală, de dr. Gh. Dabija — Institutul de cercetări veterinare;

— Activarea colinesterazică a unor insecticide organofosforice, de prof. dr. doc. L. M. Buruiană și chim. Alexandra Lazinschi.

Prin numărul mare de comunicări și nivelul lor ridicat din punct de vedere științific, precum și prin numărul mare de participanți la dezbateri, cu propuneri concrete de colaborare în cercetare și aplicare, conferința a constituit un for de colaborare între specialiștii din cele două sectoare, agricole și chimic. Discuțiile au trecut la interpretări ale unor probleme fundamentale și de stabilire a unor direcții de dezvoltare legate de cele mai moderne metode.

Participanții la această manifestare, în număr de peste 400, au adoptat un limbaj comun, făcînd propuneri și, deși din sectoare diferite, a reieșit că privesc rezultatele muncii lor ca un bun comun, pus în slujba ridicării nivelului de trai al poporului.

CONTENTS

M. FLORESCU

Some tasks of chemical industry concerning the intensification of agricultural production 385

I. VODNÁR

The Decomposition of Cumen Hydroperoxide on Ion Exchangers. IV. Results Obtained by Decomposition of Cumen Hydroperoxide on the Indigenous Cationite „VIONIT CS-1" under Static Conditions 394

GR. POP, V. IONIȚĂ, R. BOERU

Studies in the Field of Catalysts for the Oxidation of o-Xylene to Phtalic Anhydride. I. Determining the Optimum Working Parameters of the Catalysts... 397

C. STOICESCU

The Decarboxilation Kinetics of the B-(2-Furil)-Acrylic Acid in the Melt 491

I. V. NICOLESCU, I. SUCIU, V. PĂRĂUȘANU

Determinig the Adsorption Heat of Ethylene and Acetylene on Alumina Used as Support for the Catalysts of the Type Alumina-Pd by Chromatographic Method. 404

V. IANCU, P. FITORI

The Influence of the Support on the Catalytic Activity of the Vanadium Pentoxide Catalysts on Sulphur Dioxide Oxidation 407

C. A. MINA, J. RADU, E. BĂLĂȘESCU

Contributions to the Formation and Solubilization of Some Calcium Aluminates 410

T. D. IONESCU, GH. TUDORACHE

The Mercury Recovery form Residual Waters by Ionic Exchange..... 413

GH. ANDREESCU, M. CONSTANTINESCU, GH. NICULESCU, G. STURM

Studying Some Liquid-Liquid Dispersion Systems. I The Influence of Stirring on the System Allyl Chloride-Water.... 415

M. LÖBEL, F. ALEXANDRESCU

Optimized Standardization Criteria for Horizontal Cylindrical Tanks under Pressure. 422

GH. CRISTIAN, R. Z. TUDOSE

New Aspects in Drying Kinetics 428

L. VAICUM

Contributions to Better Understanding of the Processes Taking Place on Testing the Biodegradability of the Anionic Detergents of the Linear Type Alkyl-Benzene-Sodium Sulphonate (LAS) by the German Method 435

I. Vodnár: **The Decomposition of Cumen Hydroperoxide on Ion Exchangers. IV. Results Obtained by Decomposition of Cumen Hydroperoxide on the Indigenous Cationite „VIONIT CS-1" under Static Conditions**

The results are given concerning some decomposition experiments of cumen hydroperoxide in acid catalysis, under static working conditions using as catalyst the cationite VIONIT CS-1 in active state.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 394
D.C. 661.183.12:66.092.547.535.1

Gr. Pop, V. Ioniță, R. Boeru: **Studies in the Field of Catalysts for the Oxidation of *o*-Xylene to Phtalic Anhydride. I. Determining the Optimum Working Parameters of the Catalysts**

The influence of the main working parameters of the industrial catalyst for the oxidation of *o*-xylene to phtalic anhydride has been determined in laboratory and monotubular pilot installation.
The fields in which the hydrodynamic conditions do not influence the performances of the catalyst have been experimentally established and so was the sense of the influence of partial pressure of oxigen by diluting the reaction mixture with N_2 and CO_2.
The influence was also studied of the variable SO_2 additions, of the modification of the oxigen: *o*-xylene ratio and of the volume speed at 380, 400 and 420°C.
The maximum conversions to phtalic anhydride of 80% mol. have been obtained at 380–400°C and volume speeds of 500–600 hours^{-1}.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 397
D.C. 66.097.3:66.094.3:547.534.2–021

C. Stoicescu: **The Decarboxilation Kinetics of the ß-(2-Furil)-Acrylic Acid in the Melt**

The kinetics of the decarboxilation of the β-(2-furil)-acrylic acid in the melt with and without anhydrous copper sulphate along the temperature interval of 150–250° has been studied.
The speed constants of the order I have been determined from the curves log $(G_\infty - G_t)$ of time function. On the basis of these constants, the activation parameters have been calculated and the isokinetic temperature has then been determined.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 401
D.C. 547.391.1

I. V. Nicolescu, I. Suciu, V. Părăușanu: **Determining the Adsorption Heat of Ethylene and Acetylene on Alumina Used as Support for the Catalysts of the Type Alumina-Pd by Chromatographic Method**

The adsorption heats have been determined for ethylene and acelylene on three different types of alumina by the chromatographic metod using helium and hydrogen as carrier gas.
It has been tried to establish a relation between the values found for adsorption heats and the activity of catalysts of the type alumina-Pd (prepared with the mentioned supports) in the selective hydrogenation reaction of acetylene.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 404
D.C. 536.66:547.313.2.

C. A. Mina, J. Radu, E. Bălășescu: **Contributions to the Formation and Solubilization of Some Calcium Aluminates**

In order to obtain some soluble calcium aluminates by sinterization of clays with lime, operation followed by extraction, some of the parameters studied which condition the formation of these aluminates have been pointed out.
On the basis of the chemical and roentgenographical analyses, the proportion of soluble aluminates has been checked on 3 sinters obtained from Al_2O_3 and $CaCO_3$ in quantities according to the $CaCO_3/Al_2O_3$ ratio; this ratio acquired values corresponding to the molar composition of the compounds: $CaO\ Al_2O_3$; 12 Ca O, Al_2O_3 and 3 CaO. Al_2O_3.
The water solubilization capacity of the aluminates obtained has also been studied.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 410
D.C. 661.862

T. D. Ionescu, Gh. Tudorache: **The Mercury Recovery from Residual Waters by Ionic Exchange**

The possibility was studied of recovering the mercury from residual waters by ionic exchange, by using strongly or slightly acid cationic resins and anorganic silicious cationite obtained from metallurgical slugs.
The silicious cationite presents outstanding advantages as concerns the retention of mercury from residual waters. The mercury retained on the anorganic silicious cationite can be removed under optimum conditions as metallic mercury.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 413
D.C. 628.544:661.183.12:669.791

Gh. Andreescu, M. Constantinescu, Gh. Niculescu, G. Sturm: **Studying some liquid-liquid dispersion systems. I. The influence of stirring on the system allyl chloride-water**

The paper presents some results concerning the distribution of the diameter of particles in the system allyl chloride-water, as well as some tests aiming at establishing the effect of several variables on the dispersion degree of the system studied. The method used has supplied data which processed by means of the distribution equation given by Schwartz and Bezemer led to conclusions agreeing with those obtained by other authors.
An adimensional correlation of the experimental data has then been tried in order to check the method suggested against the theoretical relations found in the relevant literature. The experimental method used to study the emulsion and some conclusions concerning its characteristics allowed to extend the study on a reactor with perfect mixing of a centrifugal pump (at pilot scale).

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 415
D.C. 541.123.2:541.18.05

M. Löbel, F. Alexandrescu: **Optimized Standardization Criteria for Horizontal Cylindrical Tanks under Pressure**

The dimensions of the horizontal cylindrical tanks under pressure are standardized in many European countries. A comparative analysis reveals the lack of unitary criteria in working out these standards. Consequently, the minimum weight of the jacket and of the two bottoms is suggested as a main standardization criterion and the results obtained by applying this criterion to a series of tanks with capacities of 1 to 100 cu m, at pressures between 1 and 25 kgf/sq cm for three carbon steels, low-alloy steels and two non-corrosive steels, in three variants of corrosion additions, are given.
The results obtained are compared with the widely used foreign standards and the metal savings obtainable by using the standardization criterion mentioned.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 422
D.C. 66.023:389.6.

Gh. Cristian, R. Z. Tudose: **New Aspects in Drying Kinetics**

The paper presents some most recent developments in the field of drying kinetics of humid materials The factors affecting the drying are discussed and some mechanisms of the process during the three periods are explained.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 428
D.C. 542.47:66.093.6

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

Ряд заданий для химической промышленности в отношении интенсификации сельско-хозяйственного производства 385

И. ВОДНАР

Разложение гидроперекиси кумена на ионобменниках. IV. Результаты полученные при разложении гидроперекиси кумена на отечественном катионите «ВИОНИТ КС-I» в статических условиях 394

ГР. ПОП, В. ИОНИЦЭ, Р. БОЕРУ

Изучение в области катализаторов для окисления о-ксилена с фталовым ангидридом. I. Определение оптимальных параметров работы катализаторов 397

К. СТОЙЧЕСКУ

Кинетика обезкарбоксилирования β-(2-фурил)-акриловой кислоты в расплаве 401

И. В. НИКОЛЕСКУ, И. СУЧИУ, В. ПЭРЭУШАНУ

Определение адсорбционной теплоты этилена и ацетилена на глиноземе используемого в качестве основы для катализаторов типа глинозем-Pd, хроматографическим способом 404

В. ЯНКУ, П. ФИТОРИ

Влияние основы на каталитическую работу катализаторов из пентаксида ванадия на оксиление двуокиси серы 407

К. А. МИНА, Ж. РАДУ, Е. БЭЛЭШЕСКУ

К вопросу образования и растворимости ряда алюминатов кальция 410

Т. Д. ИОНЕСКУ, Г. ТУДОРАКЕ

Возмещение ртути из сточных вод путем ионообмена 413

Г. АНДРЕЕСКУ, М. КОНСТАНТИНЕСКУ, Г. НИКУЛЕСКУГ. ШТУРМ

Изучение ряда дисперсных систем жидкость-жидкость. I. Влияние взбалтывания на стистему хлористый алил-вода 415

М. ЛЁБЕЛ Ф АЛЕКСАНДРЕСКУ

Критерии по оптимизированной стандардизации горизонтальных цилиндрических резервуаров под давлением 422

Г. КРИСТИАН, Р. З. ТУДОСЕ

Новые аспекты в кинетике сушки 428

Л. ВАЙКУМ

К вопросу уточнения процессов которые имеют место при тестировании биодеградирования анионных моющих веществ линейного типа алкил-бензол-сульфонат натрия (ЛАС) немецким методом 435

И. В о д н а́ р: **Разложение гидроперекиси кумена на ионообменниках. IV. Результаты полученные при разложении гидроперекиси кумена на отечественном катионите « Вионит КС-I » в статических условиях.**

Приводятся результаты ряда испытании по разложению гидроперекиси кумена в кислотном катализе, в статических условиях работы, используя в качестве катализатора катионит «ВИОНИТ КС-1» в активном состоянии.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 394
Д.К. 661.183.12:66.092.547.535.1

Г р. П о п, В. И о н и ц э, Р. Б о е р у: **Изучение в области катализаторов для окисления о-ксилена с фталовым ангидридом.1. Определение оптимальных параметров работы катализаторов.**

Определяют на лабораторной установке и на научно-испытательной станции влияние основных параметров на работу промышленного катализатора для окисления о-ксилена с фталовым ангидридом. Установили опытным путем области в которых гидродинамические условия не влияют на результаты работы катализатора и определили направление влияния частичного давления кислорода путем разбавления реакционной смеси с N_2 и CO_2. Изучали также влияние переменных добавок SO_2, изменение отношения кислорода: о-ксилена и объемной скорости при 380, 400 и 420 °C. Максимальные конверсии у фталового ангидрида в 80% мол. получили при 380—400 °C и объемные скорости в 500—600 $ч.^{-1}$.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 397
Д.К. 66.097.3:66.094.3:547.534.2—021

К. С т о й ч е с к у: **Кинетика обезкарбоксилирования β(2-фурил)-акриловой кислоты в расплаве**

Изучали кинетику обезкарбоксилиривания β-(2-фурил)-акриловой кислоты в расплаве, с или без безводным медным купоросом в интервалах температур от 150—250 °C. Из кривых лог. $(G_\infty - G_t)$ в зависимости от времени определили константы скорости 1-го порядка. На их осовании расчитали параметры активации, а потом определили изокинетическую температуру.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 401
Д.К. 547.391.1

И. В. Н и к о л е с к у, И. С у ч и у, Е. П э р э у ш а н у: **Определение адсорбционной теплоты этилена и ацетилена на глиноземе используемого в качестве основы для катализаторов типа глинозем —*Pd*, хроматографическим методом**

Определили адсорбционную теплоту для этилена и ацетилена на трех различных типах глинозема хроматографическим методом, используя в качестве несущего газа гелий и водород. Пытались установить связь между значениями найденных адсорбционных теплот и работой катализаторов типа глинозем —*Pd* (приготовленных на вышеуказанных основах) в реакции селективного гидрогенерирования ацетилена.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 404
Д. К. 536.66:547.313.2.

К. А. М и н а, Ж. Р а д у, Е. Б э л э ш е с к у: **К вопросу образования и растворимости ряда алюминатов кальция.**

В виду получения ряда растворимых алюминатов кальция, путем агглютинирования глин с известняком, операция за которой следует экстракция, даются несколько изученных параметров которые обуславливают образование этих алюминатов. На основании химических и рентгенографических анализов проверяли пропорцию растворимых алюминатов. на 3 агглютинатах полученных из Al_2O_3 и $CaCO_3$ в количестве согласно отношению $CaCO_3/Al_2O_3$; это отношение имеет величины соответствующие молярному составу составных:

$$CaO.Al_2O_3 \; ; \; 12\,CaO.7\,Al_2O_3 \text{ и } 3\,CaO.Al_2O_3 \; .$$

Изучали также, растворимость в воде полученных алюминатов.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 410
Д. К. 661.862

Т. Д. И о н е с к у, Г. Т у д о р а к е: **Возмещение ртути из сточных вод путем ионообмена.**

Изучали возможности рекуперирования ртути из сточных вод, путем ионообмена, используя катионные смолы сильно и слабо окисленные и неорганический кремнистый катионит, полученный из металлургического шлака. Кремнистый катионит представляет особенные преимущества в отношении задержания ртути из сточных вод. Ртуть задержанную на кремнистом неорганическом катионите можно удалить в оптимальных условиях в виде металлической руды.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 413
Д. К. 628.544:661.183.12:669.791

Г. А н д р е е с к у, М. К о н с т а н т и н е с к у, Г. Н и к у л е с к у, Г. Ш т у р м **Изучение ряда дисперсных систем Жидкость-Жидкость.1. Влияние взбалтывания на систему хлористый алил-вода.**

В работе приводятся результаты по распределению диаметра частиц в системе хлористый аллил-вода, а также попытки установить эффект ряда переменных на степень дисперсии изучаемой системы. Изучаемый метод предоставил данные которые после их переработки, при помощи уравнения распределения установленного Шварцом и Беземе́ром, привели к заключению что они совпадают с данными полученными другими авторами. Провели также безразмерную корреляцию опытных данных с целью проверки принятого метода по сравнению с теоретическими отношениями взятых из специальной литературы. Опытная техника изучения эмульсии и ряд заключении по ее характеристикам позволили распространить изучение на реактор с совершенной смесью типа центробежного насоса (на научно-испытательной станции).

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 415
Д. К. 541,123.2: 541.18.05

М. Л ё б е л, Ф. А л е к с а н д р е с к у: **Критерии по оптимизированной стандардизации горизонтальных цилиндрических резервуаров под давлением**

Размеры горизонтальных цилиндрических резервуаров под давлением стандардизованы в многих странах Европы. Из сравнительного анализа, констатировали отсутствие ряда унитарных критерии по их составлению. В результате этого предлагается в качестве основного критерия стандардизации минимальная тяжесть корпуса резервура и двух днов и анализируются результаты полученные после применения этого критерия для ряда резервуаров с емкостью 1—100$м^3$, при давлении между 1—25 $кгс/см^2$, для трех углеродистых сталей слабо сплавленных и двух нержавеющих сталей, в трех вариантах коррозионных добавок. Полученные результаты сравниваются с иностранными распространенными результатами стандардов, выявляя экономию металла, которая достигается применяя указанный критерий для стандардизации.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7 p. 422
Д.К. 66.023:389.6

Г. К р и с т и а н, Р. З. Т у д о с е: **Новые аспекты в кинетике сушки**

В работе приводятся последние новинки в области кинетики сушки влажных материалов. Рассматриваются факторы которые влияют на сушку и приводятся некоторые механизмы процесса в его трех периодах.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 428
Д.К. 542.47:66.093.6

INHALT

M. FLORESCU

Einige Aufgaben der chemischen Industrie im Hinblick auf die Intensivierung der landwirtschaftlichen Produktion .. 385

I. VODNÁR

Zersetzung des Kumen-Hydroperoxyds auf Ionenaustauschern. IV. Ergebnisse bei der Zersetzung des Kumen- Hydroperoxyds auf dem einheimischen Kationenaustauscher „VIONIT CS-1" unter statischen Bedingungen 394

GR. POP, V. IONIȚĂ, R. BOERU

Studien im Bereich der Katalysatoren für die Oxydation des O-Xylens zu Phthalanhydrid. I. Bestimmung der optimalen Funktionsparameter der Katalysatoren 397

C. STOICESCU

Kinetik der Dekarboxylierung der β-(2-Furyl)-Akrylsäure in der Schmelze.. 401

I. V. NICOLESCU, I. SUCIU, V. PĂRĂUȘANU

Bestimmung der Adsorbtionswärme des Äthylens und Azetylens auf Aluminiumoxyden, die als Träger für Katalysatoren Typ Al_2O_3-Pb verwendet werden, durch die chromatographische Methode.. 404

V. IANCU, P. FITORI

Einfluss des Trägers auf die katalytische Wirkung der Vanadiumpentoxyd-Katalysatoren bei der Oxydation des Schwefeldioxyds 407

C. A. MINA, J. RADU, E. BĂLĂȘESCU

Beiträge zur Bildung und Löslichkeit einiger Kalziumaluminate 410

T. D. IONESCU, GH. TUDORACHE

Wiedergewinnung des Quecksilbers aus Abwässern durch Ionenaustausch.. 413

GH. ANDREESCU, M. CONSTANTINESCU, GH. NICULESCU, G. STURM

Untersuchung einiger Dispersionssysteme Flüssig-Flüssig. I. Einfluss der Vermischung auf das System Allylchlorid-Wasser 415

M. LÖBEL, F. ALEXANDRESCU:

Kriterien für die optimale Standardisierung der horizontalen Druckbehälter.... 422

GH. CRISTIAN, R. Z. TUDOSE

Neue Aspekte in der Trocknungskinetik 428

L. VAICUM

Beiträge zur Ergründung der Prozesse bei der Testung der biologischen Zersetzlichkeit anionischer Waschmittel vom Typ des linearen Natriumsulfonat-Alkyl-Benzols (LAS) nach dem deutschen Verfahren 435

I. Vodnár: **Zersetzung des Kumen-Hydroperoxyds auf Ionenaustauschern. IV. Ergebnisse bei der Zersetzung des Kumen-Hydroperoxyds auf dem einheimischen Kationenaustauscher „VIONIT CS-1" unter statischen Bedingungen**

Es werden die Ergebnisse einiger Versuche der Zersetzung des Kumen-Hydroperoxyds in sauerer Katalyse unter statischen Arbeitsbedingungen dargelegt. Als Katalysator wurde der Kationenaustauscher VIONIT CS-1 in aktivem Zustand verwendet.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 394
D.K. 661.183.12:66.092.547.535.1

Gr. Pop, V. Ioniță, R. Boeru: **Studien im Bereich der Katalysatoren für die Oxydation des O-Xylens zu Phthalanhydrid. I. Bestimmung der optimalen Funktionsparameter der Katalysatoren**

Mit Hilfe einer Laboranlage und einrohriger Versuchsanlagen wurde der Einfluss der wichtigsten Parameter auf den Betrieb der Industriekatalysatoren für die Oxydierung des O-Xylens zu Phthalanhydryid bestimmt.
In experimentaler Weise wurden die Bereiche abgesteckt, in denen die hydrodynamischen Bedingungen die Leistung des Katalysators nicht beeinflussen und die Ausrichtung des Einflusses des Sauerstoffteildrucks, durch die Verdünnung des Reaktionsgemisches mit N_2 und CO_2, festgelegt. Desgleichen wurde der Einfluss der veränderlichen SO_2-Zusätze, der Veränderung des Verhältnisses Sauerstoff: O-Xylen und der Volumgeschwindigkeit von 380, 400 und 420°C untersucht.
Die maximale Konversion bei Phthalanhydrid von 80% mol wurde bei 380—400°C und einer Volumgeschwindigkeit von 500—600 Stunden^{-1} erzielt.
Rev. Chim. **22**, 1971 nr. 7, p. 397
D.K. 66.097.3:66.094.3:547.534.2—021

C. Stoicescu: **Kinetik der Dekarboxylierung der ß-(2-Furyl-)Akrylsäure in der Schmelze**

Es wurde die Kinetik der Dekarboxylierung der β-(2-Furyl)-Akrylsäure in der Schmelze, mit oder ohne anhydrischem Kupfersulfat, im Temperaturbereich 150—250°C untersucht.
Aus den Logartihmenkurven ($G_\infty - G_t$) wurden, im Verhältnis zur Dauer, die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung ermittelt. Auf dieser Grundlage wurden die Aktivierungsparameter berechnet und sodann die isokinetische Temperatur bestimmt.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 401
D.K. 547.391.1

I. V. Nicolescu, I. Suciu, V. Părăușanu: **Bestimmung der Adsorbtionswärme des Äthylens und Azetylens auf Aluminium oxyden, die als Träger für Katalysatoren Typ Al_2O_3-Pb verwendet werden, durch die chromatographische Methode**

Durch die chromatographische Methode wurden auf drei veschiedenen Aluminiumoxyden und durch Verwendung von Helium und Wasserstoff als Trägergas, die Adsorbtionswärme für Ätheylen und Azetylen bestimmt.
Die Verfasser versuchten zwischen den ermittelten Werten der Adsorbtionswärme und der Wirkung des Katalysators Typ Al_2O_3-Pb (der mit den oben erwähnten Trägern bereitet wurde) in der selektiven Hydrierungsreaktion des Azetylens eine Beziehung herzustellen.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 404
D.K. 536.66:547.313.2

C. A. Mina, J. Radu, E. Bălășescu: **Beiträge zur Bildung und Löslichkeit einiger Kalziumaluminate**

Im Hinblick auf die Herstellung einiger löslichen Kalziumaluminate, durch Sinterung kalkhaltiger Tone und nachfolgender Extraktion, werden die untersuchten Parameter, die die Bildung dieser Aluminate bedingen, dargelegt.
Auf Grund der chemischen und Röntgenanalysen wird das Verhältnis an löslichen Aluminaten an Hand von drei Sinter nachgewiesen, die aus Al_2O_3 und $CaCO_3$ im Mengenverhältnis $CaCO_3/Al_2O_3$ gewonnen wurden; dieses Verhältnis zeigt Werte entsprechend der Molarzusammensetzung der Verbindungen:

$$CaO \cdot Al_2O_3;\ 12\ CaO \cdot 7Al_2O_3 \text{ und } 3CaO \cdot Al_2O_3.$$

Desgleichen wurde die Wasserlöslichkeit der erzielten Aluminate untersucht.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 410
D.K. 661.862

T. D. Ionescu, Gh. Tudorache: **Wiedergewinnung des Quecksilbers aus Abwässern durch Ionenaustausch**

Es wurde die Möglichkeit analysiert, Quecksilber aus Abwässern durch Ionenaustausch wiederzugewinnen. Zu diesem Zweck wurden stark oder schwach sauere Kationenharze und ein anorganischer Siliziumkationenaustauscher verwendet, der aus metallurgischen Schlacken gewonnen wurde.
Der Siliziumkationenaustauscher weist besondere Vorteile bei der Rückgewinnung des Quecksilbers aus Abwässern auf. Das vom anorganischen Siliziumkationenaustauscher zurückgehaltene Quecksilber kann, unter besten Bedingungen, in Form metallischen Quecksilbers abgeführt werden.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 413
D.K. 628.544:661.183.12:669.791

Gh. Andreescu, M. Constantinescu, Gh. Niculescu, G. Sturm: **Utersuchung einiger Dispersionssysteme Flüssig-Flüssig. I. Einfluss der Vermischung auf das System Allylchlorid-Wasser**

Die Arbeit enthält die Ergebnisse in bezug auf die Verteilung des Teilchendurchmessers im System Allylchlorid-Wasser, sowie die Versuche zur Bestimmung der Einwirkung einiger veränderlichen Grössen auf den Dispersionsgrad des untersuchten Systems. Die angewandte Methode ergab Daten, die auf Grund einer Auswertung, mit Hilfe der Verteilungsgleichung von Schwartz und Bezemer, zu Schlussfolgerungen führten, die mit den Ergebnissen anderer Autoren übereinstimmen.
Sodann wurde versucht eine ad mensonale Korrelation der Versuchsdaten aufzustellen, um diese Method im Vergleich zu den, in der Fachliteratur angeführten theoretischen Beziehungen, zu überprüfen.
Die experimentale Untersuchungstechnik der Emulsion und einige Schlussfolgerungen in bezug auf deren Kennzeichen, ermöglichten die Untersuchungen auf einem Reaktor mit vollkommener Vermischung, Typ Kreiselpumpe (im Versuchsmasstab) auszudehnen.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr 7, p. 415
D.K. 541.123.2: 541.18.05

M. Löbel, F. Alexandrescu: **Kriterien für die optimale Standardisierung der horizontalen Druckbehälter**

Die Abmessungen der, unter Druck stehenden horizontalen zylindrischen Behälter sind in zahlreichen Ländern der Welt standardisiert.
Aus einer Vergleichsanalyse geht hervor, dass es keine einheitlichen Kriterien für deren Festlegung gibt. Die Verfasser empfehlen als Hauptkriterium für die Standardisierung, das minimale Metallgewichts der beiden Böden, und analysieren die Ergebnisse, die durch die Anwendung dieses Kriteriums, an einer Reihe von Behältern mit 1 bis 100 m³ Inhalt und 1 bis 25 kp/cm² Druck, bei drei Karbon -und leicht legierten Stählen und zwei rostfreien Stählen mit drei Arten von Korrosionsschutzbeigaben erzielt wurden.
Diese Ergebnisse werden mit jenen, der verbreiteten ausländischen Standarts vergleichen und die Metalleinsparungen unterstrichen, die durch die Anwendung des dargelegten Standardisierungskriteriums erzielt werden können.
Rev. Chim. **22**, 1971, br. 7. p. 422
D.K. 66.023:389.6

Gh. Cristian, R. Z. Tudose: **Neue Aspekte in der Trocknungskinetik**

Die Verfasser geben einen Überblick auf die jüngsten Neuheiten im Bereich der Kinetik der Trocknung feuchter Stoffe. Es werden die Faktoren, die die Trocknung beeinflussen erörtert und einige Vorgänge dieses Prozesses in seinen drei Perioden dargelegt.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 428
D.K. 542.47:66.693.6

SOMMAIRE

M. FLORESCU

Certaines tâches de l'industrie chimique concernant l'intensification de la production agricole 385

I. VODNÁR

Décomposition de l'hydroperoxyde de cumen sur des échangeurs d'ions. IV. Résultats obtenus à la décomposition de l'hydroperoxyde de cumen sur le cationite indigène VIONIT CS-1 dans des conditions statiques 394

GR. POP, V. IONIȚĂ, R. BOERU

Etudes dans le domaine des catalyseurs en vue de l'oxydation du O-xylène à l'anhydride phtalique. I. Détermination des paramètres optimums de fonctionnement des catalyseurs 397

C. STOICESCU

La cinétique de la décarboxilation de l'acide B-(2-furil)-acrylique dans la coulée 401

I. V. NICOLESCU, I. SUCIU, V. PĂRĂUȘANU

Détermination de la chaleur d'adsorption de l'éthylène et de l'acétylène sur l'alumine utilisée comme support pour les catalyseurs du type alumine-Pd, par la méthode chromatographique 404

V. IANCU, P. FITORI

L'influence du support sur l'activité catalytique des catalyseurs de pentoxyde de vanadium à l'oxydation du bioxyde de soufre 407

C. A. MINA, J. RADU, E. BĂLĂȘESCU

Contributions à la formation et à la solubilisation de certains aluminates de calcium 410

T. D. IONESCU, GH. TUDORACHE

Récupération du mercure des eaux résiduelles par échange ionique..... 413

GH. ANDREESCU, M. CONSTANTINESCU, GH. NICULESCU, G. STURM

L'étude de certains systèmes dispersés liquide-liquide. I. L'influence de l'agitation sur le système chlorure d'allyl-eau... 415

M. LÖBEL, F. ALEXANDRESCU

Critères de standardisation optimisée des réservoirs cylindriques horizontaux sous pression 422

GH. CRISTIAN, R. Z. TUDOSE

Nouveaux aspects dans la cinétique du séchage 428

L. VAICUM

Contributions à l'approfondissement des processus qui ont lieu à l'essai de la biodégradabilité des détergents anioniques du type linéaire alkyl-benzène-sulfonate de sodium (LAS) par la méthode allemande 435

I. Vodnár: **Décomposition de l'hydroperoxyde de cumen sur des échangeurs d'ions. IV. Résultats obtenus à la décomposition de l'hydroperoxyde de cumen sur le cationite indigène VIONIT CS-1 dans des conditions statiques**

On présente les résultats de certaines expériences concernant la décomposition de l'hydroperoxide de cumen en catalyse acide dans des conditions de travail statiques, en utilisant comme catalyseur cationite du VIONIT CS-1 à l'état actif.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 394
C.D. 661.183.12:66.092.547.535.1

Gr. Pop, V. Ioniță, R. Boeru: **Etudes dans le domaine des catalyseurs en vue de l'oxydation du O-xylène à l'anhydride phtalique. I. Détermination des paramètres optimums de fonctionnement des catalyseurs**

On détermine sur une installation de laboratoire et pilote monotubulaire, l'influence des principaux paramètres sur le fonctionnement du catalyseur industriel pour l'oxydation du *o*-xylène à l'anhydride phtalique.
On a établi par voie expérimentale les domaines où les conditions hydrodynamiques n'influencent pas les performances du catalyseur et on a précisé le sens de l'influence de la pression partielle de l'oxygène par dilution du mélange de réaction avec du N_2 et du CO_2. On a étudié également l'influence des adjonctions variables de SO_2, de la modification du rapport oxygène — *o*-xylène et de la vitesse volumaire à 380, 400 et 420°C.
Les conversions maximums à l'anhydride phtalique de 80% mol. ont été obtenues à 380—400% et des vitesses volumaires de 500—600 heures^{-1}.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 397
C.D. 66.097.3:66.094.3:547.534.2—021

C. Stoicescu: **La cinétique de la décarboxilation de l'acide ß-(2-furil)-acrylique dans la coulée**

On a étudié la cinétique de la décarboxilation de l'acide β-(2-furil)-acrylique dans la coulée, avec et sans sulfate de cuivre anhydre, pour l'intervalle de température de 150—250°.
A partir des courbes log $(G_\infty - G_t)$ de fonction de temps on a déterminé les constantes de vitesse de l'ordre I. Sur la base de celles-ci, on a calculé les paramètres d'activation et on a déterminé ensuite la température isocinétique.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 401
C. D. 547.391.1.

I. V. Nicolescu, I. Suciu, V. Părăușanu: **Détermination de la chaleur d'adsorption de l'éthylène et de l'acéthylène sur l'alumine utilisée comme support pour les catalyseurs du type alumine-Pd, par la méthode chromatographique**

Les chaleurs d'adsorption pour l'éthylène et l'acéthylène ont été déterminées sur trois types différents d'alumine par la méthode chromatographique, en utilisant comme gaz porteur, l'hélium et l'hydrogène.
On a cherché à établir une relation entre les valeurs des chaleurs d'adsorption trouvées et l'activité des catalyseurs du type alumine-Pd (préparés avec les supports mentionnés), dans la réaction d'hydrogénation sélective de l'acéthylène.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 404
C.D. 536.66:547.313.2

C. A. Mina, J. Radu, E. Bălășescu: **Contributions à la formation et à la solubilisation de certains aluminates de calcium**

En vue d'obtenir des aluminates de calcium solubles, par la concrétion des argiles au calcaire, opération suivie de l'extraction, on a présenté une partie des paramètres étudiés et qui conditionne la formation de ces aluminates.
Sur la base des analyses chimiques et roentgenographiques, on a vérifié la proportion d'aluminates solubles sur 3 sinters obtenus de Al_2O_3 et $CaCO_3$ dans des quantités conformes au rapport $CaCO_3/Al_2O_3$; ce rapport a pris des valeurs qui correspondent à la composition molaire des composés: $CaO.Al_2O_3$; 12 $CaO_7Al_2O_3$ 3 $CaO.Al_2O_3$.
On a étudié également la capacité de solubilisation dans l'eau des aluminates obtenus.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 410
C.D. 661.862

T. D. Ionescu, Gh. Tudorache: **Récupération du mercure des eaux résiduelles par échange ionique**

On a étudié la possibilité de récupérer le mercure des eaux résiduelles, par échange ionique, en utilisant des résines cationiques fortement ou faiblement acides et un cationite anorganique silicieux obtenu de laitiers métallurgiques.
Le cationite silicieux présente des avantages particuliers en ce qui concerne la rétention du mercure des eaux résiduelles. Le mercure retenu sur le cationite anorganique silicieux peut être éliminé dans des conditions optimums, sous forme de mercure métallique.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 413
C.D. 628.544.: 661.183.12:669.791

Gh. Andreescu, M. Constantinescu, Gh. Niculescu, G. Sturm: **L'étude de certains systèmes dispersés liquide-liquide. I. L'influence de l'agitation sur le système chlorure d'allyl-eau**

L'article présente certains résultats concernant la distribution du diamètre des particules dans le système chlorure d'allyl-eau, ainsi que des essais visant à établir l'effet d'une variable sur le degré de dispersion du système étudié. La méthode utilisée a fourni des données qui, traitées à l'aide de l'équation de distribution donnée par Schwartz et Bezemer, ont abouti à des conclusions qui concordent avec celles obtenues par d'autres auteurs.
On a essayé ensuite une corrélation adimensionnelle des données expérimentales dans le but de vérifier la méthode employée par rapport aux relations théoriques fournies par la littérature. La technique expérimentale d'étude de l'émulsion et certaines conclusions sur ses caractéristiques ont permi l'extension de l'étude sur un réacteur à mélange parfait du type pompe centrifuge (à l'échelle pilote).

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 415
C.D. 541.123.2: 541.18.05

M. Löbel, F. Alexandrescu: **Critères de standardisation optimisée des réservoirs cylindriques horizontaux sous pression**

Les dimensions des réservoirs cylindriques horizontaux sous pression sont standardisées dans de nombreux pays européens.
L'analyse comparative fait ressortir le manque de critères unitaires dans l'élaboration des normes. On propose donc comme critère principal pour la standardisation le poids minimum de la chemise et des deux fonds et on analyse les résultats obtenus par l'application de ce critère à une série de réservoirs aux capacités de 1 à 100 m^3, à des pressions de 1 à 25 kgf/cm^2, pour trois aciers au carbone et faiblement alliés et deux aciers inoxydables, en trois variantes d'adjonctions de corrosion.
Les résultats obtenus sont comparés à ceux des standards étrangers de large circulation et on met en évidence l'économie de métal réalisable en utilisant le critère de standardisation mentionné.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 422
C.D. 66.023:389.6

Gh. Cristian, R. Z. Tudose: **Nouveaux aspects dans la cinétique du séchage**

On présente les dernières nouveautés dans le domaine de la cinétique du séchage des matériaux humides. On discute les facteurs qui influencent le séchage et on présente certains mécanismes du processus dans les trois périodes.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 7, p. 428
C.D. 542.47:66.693.6.

UNELE SARCINI ALE INDUSTRIEI CHIMICE PRIVIND INTENSIFICAREA PRODUCȚIEI AGRICOLE

Ing. MIHAIL FLORESCU
MINISTRUL INDUSTRIEI CHIMICE

În procesul complex de dezvoltare industrială, industria chimică a obținut pe plan mondial o prioritate unanim recunoscută, atît prin capacitatea ei de a folosi rezultatele științei și ale evoluției tehnice, cît și prin contribuția pe care o aduce la realizarea progresului tehnic în toate ramurile industriale, la dezvoltarea bazei de materiale sintetice cu o largă utilizare, precum și la intensificarea producției agricole.

În acest sens este important de relevat rolul industriei chimice în agricultură. După calculele specialiștilor în prognoză, prin folosirea a 30 mil. t îngrășăminte substanță activă, în agricultura mondială s-au produs alimente care asigură hrana pentru 600 milioane oameni. Dacă folosirea îngrășămintelor s-ar mări de cinci ori pînă în anul 2000, s-ar putea ca numai pe această cale să se hrănească în plus 3 miliarde de oameni, cifră cu care este prevăzut să crească populația globului pînă la acea dată.

Îngrășămintele chimice constituie factorul cu importanța cea mai mare în creșterea producției agricole. S-a calculat că îngrășămintele chimice singure contribuie cu 45% la creșterea randamentelor în agricultură. În ultimul timp, procentul de participare a acestora la măsurile de intensificare a producției vegetale a crescut, concomitent cu mărirea continuă a cantității de substanțe nutritive aplicate pe unitatea de suprafață.

Experimentările efectuate în diferite țări din lume au demonstrat faptul că folosirea rațională a îngrășămintelor mărește considerabil producția agricolă.

În tabela 1 se arată influența pe care o are utilizarea îngrășămintelor asupra randamentelor recoltelor de cereale pe plan mondial, prin producții medii pe hectar.

Din analiza datelor prezentate rezultă că țările care folosesc cantități mai mari de îngrășăminte la hectarul de teren arabil, ca, de exemplu, Olanda și Belgia, au cele mai mari recolte de cereale. Bineînțeles, aceste creșteri ale producției agricole în țările respective — și în alte țări similare acestora din punct de vedere tehnic — se datoresc și altor factori tehnici, cum ar fi: mecanizarea, irigația, ameliorarea semințelor, ameliorarea soiurilor cultivate, combaterea bolilor, insectelor, buruienilor etc. Desigur, este greu de stabilit exact aportul îngrășămintelor la sporirea producției; sigur este, însă, că, în asociere cu alți factori, acestea joacă un rol principal.

Calculele privind eficiența economică a îngrășămintelor făcute atît în U.R.S.S., cît și în S.U.A., prezentate în tabelele 2 și 3, au dus la rezultate asemănătoare foarte importante.

Valoarea producției globale care se datorește folosirii îngrășămintelor este de 3 ori mai mare la grîu decît cheltuielile făcute pentru obținerea producției suplimentare, de 5 ori la sfecla de zahăr și de 4,5 ori la bumbac.

La unele culturi aceste rezultate sînt mai accentuate. De exemplu, sporul de venit net pe hectar la tutun este de 595,37 $, la cartofi de 367,38 $, la legume de 338,70 $, iar la un dolar cheltuit pentru îngrășăminte se produce un venit de 9,1 $ la tutun, 7,97 $ la trestia de zahăr, 6,14 $ la legume.

Efectul economic al folosirii îngrășămintelor este exprimat, pe de o parte, prin creșterea efectivă a producției la hectar, iar pe de altă parte prin scăderea prețului de cost al producției agricole.

Din calculele efectuate în R. S. România de către specialiștii care activează în domeniul agricol rezultă că pentru fiecare kg de substanță activă (azot—fosfor—potasiu) se obține un spor de 5 kg boabe cereale, 4 kg floarea-soarelui, 30 kg cartofi, 15 kg legume, 40 kg porumb de siloz, 10 kg plante de nutreț și fînețe naturale, 6—7 kg fructe și struguri.

Tabela 2

EFICIENȚA ECONOMICĂ A FOLOSIRII ÎNGRĂȘĂMINTELOR ÎN U.R.S.S.

Culturi	Cheltuieli de producție	Valoarea producției globale	Venit net	Indicatorul, eficienței sau rentabilitate, %
	ruble/ha			
a. *Grîu de toamnă*				
Cu îngrășăminte	75,62	191,00	115,38	152,7
Fără îngrășăminte	50,25	114,60	64,35	128,0
Creșterea datorită folosirii îngrășămintelor	25,37	76,40	51,03	201,8
b. *Sfeclă de zahăr*				
Cu îngrășăminte	243,81	672,00	428,19	176,0
Fără îngrășăminte	195,79	436,80	241,01	123,0
Creșterea datorită folosirii îngrășămintelor	48,02	235,20	187,18	390,0
c. *Bumbac*				
Cu îngrășăminte	364,03	919,77	555,74	152,8
Fără îngrășăminte	286,44	559,86	273,42	95,4
Creșterea datorită folosirii îngrășămintelor	77,59	359,91	282,32	364,0

Tabela 1

PRODUCȚIA MEDIE DE CEREALE ÎN ANII 1966–1969, CHINTALE

Nr. crt.	Producția pe țări	1966				1967				1968				1969			
		Grîu	Secară	Porumb	Total cereale	Grîu	Secară	Porumb	Total cereale	Grîu	Secară	Porumb	Total cereale	Grîu	Secară	Porumb	Total cereale
1	Albania	13,6	6,6	14,1	..	15,5	6,5	15,8	..	12,9	7,0	13,6	..	..	..	..	..
2	Bulgaria	27,9	13,5	38,1	29,3	30,6	12,1	34,3	29,6	24,0	10,0	31,3	24,4	24,7	11,6	41,3	28,2
3	Cehoslovacia	25,2	20,0	32,7	23,3	27,1	21,5	30,3	25,7	31,6	22,7	33,8	28,3	30,9	25,0	39,9	30,0
4	R. D. Germană	31,4	21,3	..	26,3	37,8	26,6	..	32,2	41,7	26,3	..	33,8	35,5	22,4	..	29,7
5	Iugoslavia	25,1	12,5	31,9	26,7	25,6	12,4	28,7	25,4	21,7	10,5	27,7	23,2	24,2	10,9	32,6	26,6
6	Polonia	21,5	17,8	..	19,0	22,4	17,9	..	19,5	24,8	19,8	..	21,4	24,0	19,6	..	21,6
7	România	16,7	10,9	24,4	20,4	20,0	11,3	21,3	20,4	17,2	11,0	21,3	19,2	15,8	11,2	23,3	19,5
8	Ungaria	21,7	11,0	31,6	24,5	25,9	11,0	28,5	25,2	25,2	12,5	29,9	26,0	27,1	12,8	37,9	30,1
9	U.R.S.S.	14,4	9,7	26,0	14,0	11,5	10,5	26,2	12,3	13,9	11,5	26,2	14,1	11,9	11,8	28,6	13,2
10	Algeria	4,3	..	..	..	6,3	..	..	..	6,8	..	..	..	..	..	..	..
11	Argentina	12,0	6,4	21,5	..	12,6	6,2	24,7	..	9,8	6,0	19,4	..	11,2	..	19,3	..
12	Australia	15,1	..	..	..	8,3	..	..	..	13,6	..	..	..	11,0	..	..	..
13	Austria	28,6	25,2	49,6	29,5	33,0	27,2	52,5	32,7	34,2	29,1	54,1	33,6	33,2	29,9	59,7	35,8
14	Belgia	30,5	25,1	..	30,5	41,4	32,9	..	39,8	41,4	32,0	..	38,5	..	34,8	..	..
15	Brazilia	8,6	..	13,1	..	7,6	..	13,8	..	8,8	..	13,4	..	..	..	..	..
16	Canada	18,7	14,9	51,6	19,6	13,2	11,0	53,1	14,9	14,9	12,1	53,2	17,1	18,4	11,2	47,1	19,6
17	Chile	14,9	..	32,4	..	16,7	..	39,3	..	17,4	..	36,2	..	16,3	..	26,6	..
18	Danemarca	42,7	29,6	..	..	46,5	31,6	..	..	48,1	34,0	..	..	45,6	36,0	..	..
19	Finlanda	17,6	12,8	..	..	20,1	16,9	..	..	21,4	18,5	..	..	22,9	19,1	..	..
20	Franța	28,3	18,0	45,0	29,2	36,4	19,7	40,8	35,1	36,6	20,1	52,6	35,9	35,9	20,2	47,8	35,4
21	R. F. a Germaniei	32,6	26,4	..	30,1	41,2	32,4	..	36,6	42,3	33,1	..	37,8	40,2	33,1	..	36,8*
22	Grecia	17,8	10,9	19,8	18,0	18,4	11,2	23,4	19,2	14,2	10,3	22,9	14,7	17,8	10,0	29,2	18,7
23	Italia	22,0	17,9	35,5	23,5	23,9	17,8	38,0	25,6	22,4	18,0	41,3	24,7	22,6	18,7	45,1	25,9
24	Olanda	40,4	25,7	..	..	47,9	32,6	..	..	44,2	31,9	..	..	45,1	33,4	..	..
25	Pakistan	7,6	..	10,6	..	8,1	..	13,0	..	10,7	..	10,1	..	10,7	..	10,0	..
26	Peru	9,3	..	16,4	..	9,5	..	16,3	..	10,0	..	16,4	..	..	..	..	..
27	Portugalia	6,0	5,1	11,9	7,1	10,9	7,3	13,2	9,9	12,2	8,3	12,5	10,4	8,2	7,5	13,3	9,1
28	Regatul Unit	38,4	52,7	..	35,5*	41,8	27,4	..	38,4*	35,5	25,1	..	34,5*	40,5	27,5	..	37,7*
29	Spania	11,6	9,2	24,1	12,9	13,3	8,4	25,0	14,4	13,4	9,7	28,2	15,3	12,6	10,5	30,0	15,2
30	S.U.A.	17,7	13,7	45,4	29,3	17,4	14,2	49,3	31,0	19,2	14,5	49,3	31,5	20,6	14,8	52,7	33,9
31	Suedia	30,2	21,8	..	25,6*	44,5	32,2	..	33,0*	43,3	30,8	..	34,3*	34,7	..	..	..
32	Tunisia	4,1	..	..	..	4,0	..	..	..	5,8	..	..	..	..	..	..	..
33	Turcia	12,0	11,6	15,3	12,6	12,5	12,2	15,6	13,0	11,5	11,9	15,3	12,1	..	..	16,3	..
34	Venezuela	..	..	11,9		..	..	10,3	..	..	..	11,2		..	..	..	..
35	Paraguay	..	..	11,0		..	..	13,0		..	..	10,0		..	..	12,0	..

* Fără porumb

Tabela 3

EFICIENȚA ECONOMICĂ A UTILIZĂRII ÎNGRĂȘĂMINTELOR ÎN S.U.A.
(1964, ÎN MEDIE PE ȚARĂ)

Culturi păşuni şi fîneţe	Recolta la un hectar		Valoarea sporului, $/ha	Costul îngrăşămintelor, $/ha	Suprafaţa eliberată la tona de substanţe nutritive, ha	Mărimea producţiei la tona de substanţă nutritivă, t	Valoarea producţiei la tona de substanţă nutritivă, $
	nefertilizat	fertilizat					
TOTAL	—	—	91,35	24,39	4,78	—	751
din care:							
Porumb	1,6	3,0	77,43	22,94	4,95	15,0	809
Bumbac (fire)	0,3	0,5	136,16	28,94	2,95	1,4	860
Tutun	0,6	1,5	660,80	65,43	0,87	1,3	971
Sfeclă de zahăr	23,5	37,4	186,65	40,84	1,60	59,9	801
Trestie de zahăr	17,5	54,5	232,21	25,90	5,04	..	1728
Grîu	0,9	2,0	61,70	18,79	5,23	10,6	592
Ovăz	1,0	1,7	33,87	19,60	4,21	7,1	355
Orz	1,3	2,0	36,15	18,27	4,77	9,6	502
Secară	0,7	1,7	42,44	18,96	4,50	7,5	322
Orez	2,0	3,1	84,00	19,90	3,93	12,1	978
Fîneţe (semănate)	2,9	6,4	58,27	20,91	6,03	38,9	643
Păşuni (semănate)	1,4	3,0	36,94	21,55	4,93	14,9	332

Pe baza producţiilor realizate de multe gospodării agricole de stat şi cooperative agricole de producţie, precum şi în diverse acţiuni experimentale, s-a calculat eficienţa economică a utilizării îngrăşămintelor chimice la noi în ţară, de unde a rezultat că:

— sporurile de recoltă au variat atît în funcţie de cantitatea de îngrăşăminte chimice administrate, cît şi de compoziţia acestora, respectiv de conţinutul în azot, fosfor şi potasiu;

— dirijarea factorului chimic este condiţionată de compoziţia solului, ale cărui caracteristici trebuie să le îmbunătăţească, în scopul asigurării substanţelor nutritive în cantitatea cea mai potrivită pentru obţinerea unor sporuri maxime de recoltă;

— cele mai mari sporuri de producţie s-au obţinut, în general, în anii în care condiţiile climaterice existente au condus în mod obişnuit la realizarea unor recolte mici, ceea ce dovedeşte eficienţa economică însumată a utilizării îngrăşămintelor chimice chiar în condiţii defavorabile;

— cele mai bune rezultate s-au obţinut în cazul fertilizării cu doze sporite de azot;

— preţul de cost pe unitatea de produs agricol (chintal) a înregistrat scăderi, în comparaţie cu martorul, în toate variantele de fertilizare;

— venitul net agricol la hectar a crescut într-o măsură însemnată, ca urmare a folosirii îngrăşămintelor chimice.

Utilizarea îngrăşămintelor chimice a început din primii ani ai secolului al XX-lea, cînd s-au folosit circa 2 mil. t/an, ajungîndu-se apoi în 1969—1970 la peste 65 mil. t/an. Cea mai mare creştere s-a înregistrat, însă, în ultimii 10 ani şi se estimează că ea va creşte continuu, ajungînd în 1975 la 90 mil. t, iar în 1980 la 130—135 mil. t.

În tabela 4 se prezintă evoluţia consumului mondial de îngrăşăminte chimice din 1900 pînă în prezent (în mii t îngrăşăminte brute).

Eficienţa economică ridicată, reflectată de rezultatele obţinute în agricultură prin utilizarea îngrăşămintelor chimice, a constituit scopul dezvoltării acestei importante subramuri a industriei chimice din ţara noastră.

Printre principalele măsuri luate de conducerea de partid şi de stat în cadrul procesului de industrializare socialistă a ţării a fost şi aceea de a creşte contribuţia chimiei la chimizarea agriculturii, prin producerea de îngrăşăminte şi pesticide într-o cantitate din ce în ce mai mare şi în sortimente diversificate.

Bazele industriei de îngrăşăminte au fost create chiar în perioada primului plan cincinal, dezvoltarea fabricării de îngrăşăminte făcîndu-se după un program extensiv de construcţii, la care s-a avut în vedere creşterea cu precădere a producţiei de îngrăşăminte cu azot necesare în proporţie mai mare şi pentru care materia primă, gazele naturale, se găsesc în ţară în cantităţi suficiente.

Adevărata dezvoltare a industriei de îngrăşăminte s-a realizat, însă, în ultimii 10 ani, cînd au fost construite şi au intrat în producţie unităţi mari şi moderne, cum sînt:

— Combinatul de îngrăşăminte cu azot — Piatra Neamţ, care produce anual 237 000 t azotat de amoniu şi 200 000 t uree;

— Combinatul de îngrăşăminte cu azot — Tîrgu Mureş, care la o capacitate iniţială de 150 000 t/an NH_4NO_3 produce în prezent 450 000 t/an azotat de amoniu;

Tabela 4

CONSUMUL MONDIAL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE,
MII t ÎNGRĂŞĂMINTE BRUTE

Sortimentul	1900	1938/39	1954/55	1964/65	1969/70
— cu azot	300	3 000	6 000	20 300	33 160
— cu fosfor	1 150	4 000	8 000	15 200	24 800
— cu potasiu	230	3 000	6 800	13 400	18 700
T o t a l:	1 680	10 000	20 800	48 900	76 650

Tabela 5

DINAMICA DEZVOLTĂRII INDUSTRIEI DE ÎNGRĂȘĂMINTE ÎN ȚARA NOASTRĂ t

	1950	1955	1960	1965	1970	1975
Îngrășăminte chimice 100% s.a.	649	10 745	71 021	292 772	895 291	2 769 800
— ca atare	4 058	58 528	357 783	1 201 787	2 799 296	6 851 885
din care:						
a) îngrășăminte fosfatice 100% P_2O_5	649	7 363	52 081	126 465	244 176	726 000
— ca atare	4 058	46 017	294 456	703 074	1 030 200	1 810 385
din care:						
P_2O_5 în complexe	—	—	—	262	91 460	416 000
— ca atare	—	—	—	498	137 770	915 960
b) îngrășăminte cu azot 100% N_2	—	3 382	18 940	166 307	646 917	1 971 800
— ca atare	—	12 511	63 327	498 171	1 761 136	4 870 310
din care:						
azotat de NH_4	—	1 887	14 161	155 079	397 436	661 470
— ca atare	—	5 453	41 005	448 178	1 148 590	1 917 280
uree	—	—	—	1 867	172 103	808 220
— ca atare	—	—	—	4 051	373 460	1 757 000
nitrocalcar	—	1 495	2 221	2 964	19 906	6 720
— ca atare	—	7 176	10 660	14 227	99 500	28 000
sulfat de NH_4	—	—	2 558	6 314	10 585	10 800
— ca atare	—	—	12 278	30 307	50 496	52 580
azot în complexe	—	—	—	83	46 887	434 590
— ca atare	—	—	—	157,7	89 080	1 115 450
îngrășăminte cu potasiu 100% K_2O	—	—	—	—	4 198	78 000
— ca atare	—	—	—	—	7 960	171 190

— Combinatul chimic — Craiova, care de la 100 000 t/an uree și 300 000 t/an NH_4NO_3 a ajuns în prezent la o capacitate de 400 000 t/an uree și 600 000 t/an azotat de amoniu ;

— Combinatul de îngrășăminte chimice — Turnu Măgurele, care are azi o capacitate de 405 000 t/an îngrășăminte complexe, în trei sortimente de bază.

Aceasta a determinat în anul 1970 o creștere a producției de îngrășăminte chimice din România de aproape 1500 de ori, comparativ cu anul 1950.

De menționat faptul că, în anul 1970, s-au produs de peste trei ori mai multe îngrășăminte decît în anul 1965, din care de patru ori mai multe îngrășăminte cu azot și de două ori mai multe îngrășăminte cu fosfor.

Numai în anul 1965 s-a estimat că circa 50% din sporul total de recoltă realizat se datorește fertilizării solului cu îngrășăminte minerale. Lucrările efectuate cu doze variabile de îngrășăminte la patru unități agricole, experimentate în diferite regiuni ale țării, pe tipuri de sol și condiții pedoclimatice diferite, au scos în evidență faptul că, pentru fiecare leu cheltuit cu fertilizarea solului, creșterile maxime ale producției agricole au variat între 2,38 și 5,68 lei. Cantitatea de îngrășăminte pentru a cărei fabricare s-au consumat 10 ore/om aduce un spor de recoltă echivalent cu 200 ore/om muncă. Pentru a ilustra dezvoltarea industriei de îngrășăminte chimice din țara noastră, în tabela 5 se prezintă dinamica realizată în perioada 1950—1970, precum și prevederile pînă în 1975.

Din analiza datelor înscrise în tabela 5 se constată un ritm de creștere accentuat, cu preponderență pentru îngrășămintele cu azot, și o îmbunătățire a raportului $N:P_2O_5$, satisfăcînd cererile sectorului agricol.

Această creștere prioritară a producției de îngrășăminte cu azot este în concordanță cu tendința ce se manifestă și pe plan mondial, unde consumul de îngrășăminte cu azot a fost mult mai mare decît cel al celorlalte sortimente. Ca urmare a acestui ritm diferențiat de creștere, s-a produs o consolidare netă a poziției îngrășămintelor cu azot, reflectate în:

— modificarea continuă a raportului N/P_2O_5 și N/K_2O în favoarea îngrășămintelor cu azot, în timp ce raportul P_2O_5/K_2O a rămas constant;

— creșterea ponderii îngrășămintelor cu azot în totalul consumului de îngrășăminte chimice la 43% în 1967—1968, față de 32,6% cu 10 ani în urmă.

În tabela 6 se arată consumul mondial total de îngrășăminte chimice pe cele trei elemente nutritive, în perioada 1965—1970, și perspectivele pînă în 1980.

Analizînd structura îngrășămintelor chimice realizate în țara noastră în perioada 1966—1970, se constată că producția a fost însoțită de unele schimbări calitative, și anume:

— mărirea concentrației în substanță activă a sortimentelor;

Tabela 6

CONSUMUL TOTAL MONDIAL DE ÎNGRĂȘĂMINTE, MIL t

Substanța	Anii				Procent de creștere		
	1965	1970	1975	1980	1965/70	1970/80	1965/80
N	16,1	30,1	44,0	70,1	13	9	335
P_2O_5	13,0	18,4	24,6	33,0	10	6	154
K_2O	11,1	16,5	21,1	28,7	8	6	159
Total	40,2	65,0	89,7	131,8	11	7,5	229

— fabricarea îngrăşămintelor complexe;
— fabricarea îngrăşămintelor granulate ;
— producerea îngrăşămintelor cu fosfor în sortimente ce asigură o solubilitate maximă în apă a fosforului;
— îmbunătăţirea calităţilor fizice ale îngrăşămintelor, pentru a se realiza produse cu tendinţă de aglomerare cît mai redusă.

De altfel, şi pe plan mondial, orientarea producţiei de îngrăşăminte în perioada considerată a arătat o dezvoltare cu precădere a îngrăşămintelor complexe, activitatea tehnică de cercetare marcînd o preocupare susţinută în stabilirea de tehnologii pentru realizarea de noi sortimente cu un conţinut maxim de substanţă activă, la un preţ de cost scăzut, precum şi pentru îmbunătăţirea aspectelor economice ale proceselor cunoscute. În acest sens, polifosfaţii de amoniu, metafosfaţii de calciu, de potasiu ocupă un loc de frunte.

Dacă se analizează în continuare tendinţa de dezvoltare a producţiei de îngrăşăminte pe sortimente în ţara noastră, se constată că, în cadrul grupei de îngrăşăminte cu azot, ureea are tendinţa de a depăşi în 1975 producţia de azotat de amoniu (tabela 5).

Creşterea importantă a producţiei de uree se datoreşte, în principal, conţinutului său ridicat în azot (46%) şi competitivităţii ei ca îngrăşămînt agricol, în raport cu celelalte îngrăşăminte.

Astăzi, pe plan mondial, există o tendinţă permanentă de mărire a capacităţilor instalaţiilor de uree, alături de cele de amoniac. Unităţi de 1 000 t/zi sau mai mult, într-o singură treaptă, şi chiar unităţi de 1 500 t/zi au devenit o realitate. Acelaşi lucru s-a întîmplat şi în ţara noastră, prin punerea în funcţiune, la Craiova şi Turnu Măgurele, a instalaţiilor moderne de 1 000 t/zi uree cu recirculare totală.

Ţinînd seamă de faptul că baza de materii prime este asigurată, dezvoltarea în perspectivă a producţiei de îngrăşăminte cu azot are în vedere nu numai satisfacerea necesarului intern, ci şi crearea unor disponibilităţi pentru export, în felul acesta putîndu-se obţine mai uşor roca fosfatică, care, în cazul ţării noastre, ca şi pentru majoritatea celorlalte ţări, se aduce din import.

Luîndu-se în consideraţie capacităţile de producţie din industria de îngrăşăminte cu fosfor în perioada considerată, sortimentele complexe au reprezentat o cotă importantă. Această producţie este în prezent concentrată în Combinatul de îngrăşăminte chimice-Turnu Măgurele în două instalaţii, asigurînd fabricarea a trei sortimente de bază 1: 3: 0; 1: 1: 0 şi 1: 2 :1 pe bază de fosfaţi de amoniu.

Obţinerea îngrăşămintelor complexe pe bază de acid fosforic prezintă un neajuns major, şi anume consumul de acid sulfuric, respectiv de sulf, materie primă existentă în cantitate insuficientă.

Pe aceste considerente, pe plan mondial s-au pus la punct tehnologii care înlocuiesc acidul sulfuric cu acid azotic la descompunerea fosfaţilor naturali. Realizările din ultimul timp au arătat că se pot obţine, prin descompunere nitrică, sortimente cu solubilitate în apă de peste 80%.

În cincinalul în curs aceste noi produse se vor fabrica şi la noi în ţară.

În ultimii ani s-au publicat numeroase lucrări care demonstrează eficacitatea îngrăşămintelor chimice în al căror conţinut intră şi microelemente, elemente ce au un rol deosebit în dezvoltarea normală a plantelor.

Microelementele folosite mai mult în prezent sînt: fierul, zincul, manganul, borul şi molibdenul.

În principalele ţări în preponderenţă producătoare de îngrăşăminte complexe şi concentrate, problema utilizării microelementelor este foarte mult luată în consideraţie. Astfel, în S.U.A., se prevede ca în anul 1975 jumătate din producţia de îngrăşăminte chimice să conţină şi microelemente.

Congresul al X-lea, precum şi documentele elaborate ulterior de conducerea de partid au trasat industriei chimice, pentru acest cincinal, sarcini deosebit de importante, în vederea sporirii producţiei agricole. În acest scop, 29% din fondurile de investiţii alocate industriei chimice sînt dirijate pentru dezvoltarea fabricării de îngrăşăminte, pesticide şi biostimulatori. În acest scop, în afara extinderii capacităţilor existente, întreprinderile noi vor fi judicios amplasate, ţinîndu-se seamă de factorul economic şi social, ele grupîndu-se pe două profile distincte: unităţi pentru îngrăşăminte cu azot, cum sînt fabricile de la Slobozia şi Piatra Neamţ, şi unităţi pentru îngrăşăminte complexe de tip nitrofosfaţi, cum sînt cele de la Tîrgu Mureş, Turnu Măgurele, Craiova, Arad. Concomitent, se va dezvolta producţia de îngrăşăminte cu fosfor, ca superfosfat concentrat, la Năvodari şi Valea Călugărească.

Ca urmare, producţia de îngrăşăminte va ajunge în 1975 la peste 2,7 mil. t substanţă activă, din care în agricultură se vor utiliza circa 2,1 mil. t. Consumul de substanţă activă pe hectar—suprafaţă arabilă—va fi în 1975 de circa 200 kg, ceea ce echivalează cu consumul ţărilor cu o producţie agricolă intensiv dezvoltată.

În acelaşi timp, va creşte conţinutul mediu de substanţă activă al unei tone de îngrăşămînt de la 32,5%, cît a fost în 1970, la 40,5%, în anul 1975 Aceasta este o consecinţă a modificării structuri producţiei de îngrăşăminte, prin creşterea ponderii îngrăşămintelor concentrate, aşa după cum rezultă din tabela 7.

Tabela 7

STRUCTURA PRODUCŢIEI DE ÎNGRĂŞĂMINTE CU AZOT ÎN PERIOADA 1970—1975

Sortimentul	Structura, 1970	Structura, 1975	Dinamica producţiei 1975/1970
Total îngrăşăminte cu azot	100	100	305
din care:			
— azotat de amoniu	62	34	166
— uree	27	40	469
— nitrocalcar	3	1	33,7
— sulfat de amoniu	1	1	100,0
— azot în îngrăşăminte complexe	7	24	1 333

Tabela 8

EVOLUȚIA ȘI STRUCTURA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU FOSFOR ÎN PERIOADA 1970–1975

Sortimentul	Structura, 1970	Structura, 1975	Dinamica producției 1975/1970
Total îngrășăminte cu fosfor din care:	100	100	295
— îngrășăminte simple— superfosfat simplu	62	10	48
— îngrășăminte concentrate — superfosfat triplu	—	31	—
— îngrășăminte complexe	38	59	469

Fabricarea îngrășămintelor cu conținut ridicat în substanță activă prezintă o eficiență economică mare, datorită reducerii cheltuielilor de ambalare, manipulare, transport și depozitare, ce intervin cu valori importante. Aceasta obligă ca, printr-o colaborare strînsă între sectorul productiv și consumator, să se studieze formele de organizare optimă care să asigure o reducere a cheltuielilor de desfacere și încorporare în sol.

În ceea ce privește îngrășămintele cu fosfor, producția acestora va crește de la 244,2 mii t substanță activă în 1970 la 720 mii t în 1975, avînd structura prezentată în tabela 8.

Rezumînd în cîteva cuvinte evoluția îngrășămintelor cu fosfor, a căror producție se va tripla în acest cincinal, se poate spune că cele mai susținute eforturi se îndreaptă spre lărgirea cu prioritate a producției de îngrășăminte complexe cu mai multe substanțe nutritive, ceea ce va duce la creșterea ponderei acestora în totalul producției de îngrășăminte cu fosfor de la 15%, în 1970, la 35%, în 1975.

Ca rezultat al îmbunătățirii continue a structurii producției, în concordanță cu cererile agriculturii legate de condițiile pedoclimatice ale țării noastre, raportul între substanțele nutritive N: P_2O_5: K_2O se va modifica de la 1 : 0,54 : 0,03 în 1970 la 1 : 0,56 : 0,06 în 1975, față de 1 : 0,56 : 0,48 ce se va realiza în aceeași perioadă pe plan mondial. Această diferență mare la potasiu pare a nu fi justificată în întregime, așa cum consideră unii specialiști, datorită conținutului ridicat al solurilor noastre în acest element.

În dezvoltarea sa în perspectivă, industria de îngrășăminte trebuie să aibă în vedere diversificarea sortimentelor, în sensul fabricării unor tipuri specifice cerute în legumicultură, pentru terenurile irigate, pășuni și fînețe, precum și a îngrășămintelor cu microelemente, consumul acestora fiind prevăzut să crească pe plan mondial în proporție mai mare decît cel al elementelor de bază.

De asemenea, trebuie organizată producția de săruri de fosfor, ca, de exemplu, fosfat dicalcic, termofosfați furajeri, necesare în zootehnie pentru hrana animalelor și păsărilor.

O altă sursă importantă pentru creșterea producției agricole și a eficienței economice o constituie combaterea dăunătorilor din agricultură.

Tabela 9

PIERDERILE ANUALE DE PRODUSE PE PLAN MONDIAL

Cultura	Pierderi		Pierderi față de recolta potențială, %
	mil. t	mld dolari [1]	
Cereale	506	34	35
Cartofi	129	5	32
Sfeclă de zahăr și trestie de zahăr	636	6	45
Legume	78	6	28
Fructe, citrice, viticultură	56	6	29
Cafea, cacao, ceai, tutun, hamei	6	4	37
Culturi de plante oleaginoase	42	5	32
Plante textile și cauciuc	8	4	32

[1] Calculat la prețurile producătorului. Sursa: Markt informationen für Industrie und Änssenhandel din 2 sept. 1968.

În prezent, se apreciază că 25—35% din producția agricolă mondială se pierde ca urmare a acțiunii dăunătorilor.

În tabela 9 se prezintă valorile evaluate privind pierderile anuale de produse.

Pierderile atît de mari provocate de dăunători în agricultură au determinat, în ultimele decenii, o mare concentrare de forțe, chimiști și agronomi, în vederea sintetizării și utilizării unor produse pentru combaterea acestora. Eforturile au fost îndreptate spre obținerea unor produse cu caracter selectiv, ce urmau să răspundă la funcții bine determinate.

În trecut, agricultura noastră a plătit un greu tribut lipsei de substanțe chimice pentru combaterea dăunătorilor, și anume un sfert din recoltă. Utilizarea pesticidelor se rezumă la suprafețe extrem de reduse, „zeama bordeleză" fiind singurul produs folosit în cantitate ceva mai mare în viticultură.

Paralel cu producția de pesticide s-a îmbunătățit și s-a dezvoltat continuu aplicarea acestora. S-au elaborat metode și formule perfecționate de combatere a dăunătorilor, metode de prognoză și avertizare, a început producția unor aparate moderne de prăfuit și stropit.

Tabela 10

NUMĂRUL DE PESTICIDE FABRICATE ÎN 1969 ÎN UNELE ȚĂRI

Țara	Preparate sub formă de substanță activă	Preparate sub formă de produse finite
S.U.A.	415	10 000
Europa — total*	225	906
Anglia	133	772
R. F. a Germaniei	100	764
U.R.S.S.	155	—
R. P. Polonă	96	186
Israel	15	100
R. P. Ungară	..	200

* Preparatele de același fel sînt incluse o singură dată.
Sursa: Przemysl Chemiczny, **48**, nr. 4, februarie, 1969.

Tabela 11

PRODUCȚIA DE PESTICIDE ÎN ȚĂRILE SOCIALISTE, (MII t)

	1950	1955	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967
R. P. Bulgaria*	..	0,6	2,0	2,4	3,8	4,0	4,0	..	6,7	..
R. P. Ungaria*	2,8	11,7	11,2	19,9	28,6	33,1	12,7	13,0	12,3	..
R. P. Polonă**	3,8	22,8	69,3	88,9	87,7	82,5	89,7	102,0	29,4*	..
R. S. România*	5,5	6,9	9,7	12,3	16,0	18,9	20,5	23,3	24,1	25,0
R. S. Cehoslovacă	..	..	..	..	..	..	9,3	..	12,8	..
R. D. Germană**	27,2	68,0	182,7	141,4	143,2	158,6	190,8	..	..	..
U.R.S.S.**	..	14,9	66,1	78,0	95,0	118,3	160,0	..	..	..
R. S. F. Iugoslavia	..	..	..	..	14,5	..	72,3	..	..	..

* Substanță activă.
** Preparate condiționate.
Sursa: CEE Chemical Conference/Working Paper, No. 3, Add. 2 (Appendix).

Dat fiind numărul mare de pesticide fabricate în prezent pe plan mondial, din care unele produse în cantități foarte mici, ca și dispersarea fabricării lor în multe țări, în zeci și sute de întreprinderi de dimensiuni reduse și în numeroase cazuri ca produse minore în cadrul unor mari combinate chimice, acoperirea volumului întregii producții de substanțe fitofarmaceutice întîmpină mari greutăți. Numărul total al sortimentelor de pesticide fabricate în unele țări în anul 1969 este dat în tabela 10.

Ritmul creșterii producției de pesticide în țările capitaliste în perioada 1965—1968 a atins un nivel relativ ridicat, situîndu-se în medie la 8—10% anual. O contribuție importantă au avut-o ierbicidele, caracterizate prin creșteri anuale mai accentuate, îndeosebi în ultimii ani. Producția pesticidelor a fost permanent stimulată de mărirea consumului, atît prin utilizarea acestora într-un număr tot mai mare de țări, cît și la noi culturi agricole și majorarea suprafețelor tratate.

Producția de pesticide în țările socialiste a înregistrat o continuă creștere în decursul anilor, caracterizîndu-se printr-o permanentă lărgire a sortimentelor și schimbarea tot mai accentuată a formelor de prezentare, prin producerea în cantități sporite a preparatelor pentru stropiri de volum redus sau emulsionabile și umectabile în locul pulberii de prăfuit.

În tabela 11 se prezintă producția de pesticide în țările socialiste.

Dezvoltarea producției de pesticide și lărgirea gamei acestora pentru satisfacerea în cea mai mare măsură a cerințelor agriculturii sînt preocupări permanente ale cercetătorilor din țara noastră.

La stabilirea sortimentelor de pesticide pe perioada 1971—1975 s-au avut în vedere reducerea în măsură cît mai mare a folosirii pesticidelor cu remanență îndelungată, care lasă reziduuri pe plantele tratate și care pot fi cumulate în organismul uman și animal, și realizarea unor noi sortimente de pesticide organofosforice, larg utilizate pe plan mondial, datorită eficienței biologice și economice ridicate.

În acest scop, s-au analizat posibilitățile de asigurare a sortimentelor și cantităților solicitate de agricultură și s-a prevăzut realizarea unor instalații pe bază de cercetări proprii sau import de licență, ținîndu-se seama de materiile prime, de aspectul economic al fabricării acestora și de obținerea unor game de produse cît mai largi, în instalații comune. Pentru sortimentele de pesticide necesare în cantități reduse sau care nu au baza de materii prime asigurată, s-au organizat discuții bilaterale cu țările socialiste și cu firme mari producătoare din Vest, pentru stabilirea posibilităților de schimburi reciproce, de colaborare și cooperare în fabricarea acestora.

Este necesar ca Ministerul Agriculturii, Industriei Alimentare, Silviculturii și Apelor să dea prioritate experimentărilor biologice cu aceste produse, pentru precizarea sortimentelor care să poată fi omologate pe întreaga perioadă 1971—1975.

Acest lucru va determina, pe de o parte, asigurarea sortimentelor și cantităților solicitate de agricultură, iar pe de altă parte, o reducere considerabilă a importului din Vest.

În actualul cincinal se prevede ca producția de pesticide să crească de 3,8 ori, într-o gamă îmbogățită cu circa 20 de noi sortimente, dintre care o parte însemnată se va realiza pe baza unor cercetări proprii, ca:

— insecticide: carbaril, metilparation, bromofos, fenclorfos, polisulfură de bariu;

— fungicide: pentaclornitrobenzen, hexaclorbenzen, tiuran, ziram, sulf umectabil, sulf pulbere, oxiclorură de cupru, dazomet;

— ierbicide: igram, prometrin, monurom, săruri de amine și esteri ai acidului 2,4—D, aretit.

Dinamica producției și structura pesticidelor în perioada 1970—1975 se prezintă în tabela 12.

Tabela 12

STRUCTURA PRODUCȚIEI DE PESTICIDE ÎN R.S.R. ÎN PERIOADA 1970—1975

Sortimentul	Structura, 1970	Structura, 1975	Dinamica producției 1970/1975
Total pesticide	100	100	3,8 ori
din care:			
— insecticide	91,5	35,8	1,5 ori
— fungicide	3,0	47,6	6,0 ori
— ierbicide	5,0	16,2	12,3 ori
— diverse	0,5	0,4	2,6 ori

Avîndu-se în vedere diversitatea mare de pesticide solicitate de agricultura noastră, considerente economice nu permit satisfacerea în totalitate a acestor cereri. Cooperarea internațională cu țările socialiste și cu firme mari producătoare de pesticide pentru schimbul de sortimente constituie un mijloc important de asigurare a necesarului în condiții economice reciproc avantajoase. În viitor se impune ca, pe linia cercetării și combaterii dăunătorilor, să se acorde o atenție deosebită obținerii și utilizării de sterilizanți chimici, substanțe cu atracție sexuală (feromoni), ce pot fi adaptate specificității speciei.

În tabela 13 se prezintă unele aspecte privind eficiența economică a utilizării pesticidelor în țara noastră.

Industria chimică are, de asemenea, un rol important în realizarea substanțelor stimulatoare și a medicamentelor utilizate pentru reducerea mortalității și mărirea productivității șeptelului.

În acest scop, industria chimică pune la dispoziția agriculturii produse chimice pentru hrana animalelor,

Tabela 13

COSTUL PESTICIDELOR FOLOSITE ÎN PROTECȚIA PLANTELOR (LA HECTAR) ȘI VALOAREA RECOLTEI CE SE POATE SALVA PRIN FOLOSIREA LOR

Cultura	Dăunătorul sau boala	Produsul folosit	Valoarea produsului chimic folosit, lei	Valoarea recoltei care poate fi salvată, lei
Grîu	Mălura (Tilletia)	Produse organo-mercurice	2,70	289,30
Porumb	Rățișoara (Tanymecus)	Hexacloran	64,00	749,00
Cereale	Lăcusta (Locusta și Stauronotus)	Hexacloran	192,00	2 058,00
Cereale	Rapița sălbatică (Synapis)	2,4-D (ierbicid)	28,00	1 065,00
Legume diferite (tratarea semințelor)	Boli produse de ciuperci și bacterii fitopatogene	Produse organo-mercurice	1,00	3 499,00
Vița de vie	Mana (Plasmopara)	Sulfat de cupru	340,00	8 660,00
Cartofi	Mana (Phytoptora)	Sulfat de cupru	200,00	4 000,00
Măr și păr (tratamente de iarnă)	Păduchele din San José (Aspediotus perniciosus)	Ulei horticol sau DNOC	90,00	2 010,00
Culturi de cîmp (grîu)	Șoarecele de cîmp (Microtus)	Raticide diferite	100,00	1 214,00

Sursa : „Dezvoltarea agriculturii R.P.R.", Ed. agricolă de stat, București, 1958, p. 92–94.

accelerarea proceselor biologice, profilaxia și terapeutica bolilor la animale (vitamine, antibiotice, produse de sînge etc.). Fabricarea acestora de către industria de medicamente reprezintă în prezent o sarcină importantă, deoarece extinderea creșterii animalelor se realizează pe baza unor metode științifice. Producția zootehnică, de exemplu, este mărită de 1,4—1,5 ori, prin adăugarea în hrana animalelor a unor produse biostimulatoare. De asemenea, industria de medicamente livrează sectorului agricol o serie întreagă de medicamente necesare combaterii epizotiilor.

Terapeutica veterinară, caracterizată printr-o specificitate mult diferențiată față de cea umană, în cele mai multe cazuri a necesitat eforturi susținute din partea sectorului producător, pentru realizarea de noi substanțe și produse farmaceutice corespunzătoare terapeuticii mondiale.

Dacă la început, nomenclatorul de produse de uz veterinar a mers în identitate cu cel de uz uman, în cadrul primului cincinal s-au fabricat primele 19 produse farmaceutice exclusiv de uz veterinar, în următoarele cincinale s-a înregistrat o diversificare tot mai mare a sortimentelor în condiții de mare mobilitate, ceea ce a impus industriei o adaptare mai rapidă și mai elastică față de modificările ce apar în consum.

În tabela 14 se redă, pe ani, numărul de medicamente destinate uzului veterinar, livrate agriculturii pînă în anul 1970.

Încă din planul șesenal s-a conturat necesitatea obținerii unor sortimente furajere de calitate deosebită, apropiată de cea farmaceutică, destinată sporirii productivității și eficienței în domeniul zootehnic. Aceste produse, restrînse inițial la nivelul unor antibiotice simple pe bază de tetraciclină și penicilină sau de microelemente etc., s-au perfecționat și concretizat în formule complexe, cum sînt cele de zooforturi (vamixuri, supernuclee), amestecuri de antibiotice, vitamine, aminoacizi și microelemente pe suport de porumb sau tărîțe, ele fiind destinate a fi încorporate în furajele combinate în proporție de 0,5—1%, servind la creșterea producției de carne, lapte și ouă.

În anul 1968 s-au pus în funcțiune noi capacități de produse biostimulatoare la Uzina de medicamente—București, Terapia—Cluj, Fabrica de antibiotice—Iași, ceea ce a contribuit ca, începînd cu anul 1969, importurile să se reducă la nivelul a circa 10 000 t zooforturi.

În tabela 15 se prezintă producția de biostimulatori și numărul de sortimente realizate pînă în 1970.

Tabela 14

NUMĂRUL DE MEDICAMENTE DE UZ VETERINAR LIVRATE AGRICULTURII

Anul	Număr medicamente livrate MAIASA	Din care: specific uz veterinar	Valoarea, mil. lei
1950	20	2*	2
1960	80	30	10
1965	120	70	50
1970	176	115	200

* Distosan ovin
Distosan bovin.

Tabela 15

PRODUCȚIA DE BIOSTIMULATORI PÎNĂ ÎN 1970

Anul	Nr. sortimente	Cantitatea	Valoarea, mil. lei
1960	7	10 473	92
1970	8	17 025	149

În cadrul sarcinilor ce revin industriei chimice în actualul cincinal, se enumeră și programele prioritare de cercetare, în vederea lărgirii sortimentului medicamentos și reducerii în continuare a importurilor. Concomitent cu modernizarea și dezvoltarea capacităților actuale, se vor crea noi secții și instalații pe platformele de la București, Iași și Cluj.

Importantele fonduri alocate în acest cincinal pentru lucrările de investiții în sectorul de medicamente, de trei ori mai mari decît cele realizate în cincinalul trecut, sînt destinate preponderent pentru realizarea de obiective noi, în vederea acoperirii necesităților sectorului zooveterinar.

În tabela 16 se arată producția de medicamente de uz veterinar din acest cincinal.

Tabela 16

PRODUCȚIA DE MEDICAMENTE DE UZ VETERINAR ÎN PERIOADA 1971—1975

Anul	Nr. medicamente livrate MAIASA	din care: specific uz veterinar	Valoare, mil lei
1971	322	112	200
1972	325	115	240
1973	330	118	260
1974	340	120	280
1975	350	125	300

Analizînd nomenclatorul de produse indigene pentru medicamente de uz veterinar, rezultă că în anul 1971 sînt prevăzute în producție 322 de medicamente sub formă de comprimate, drageuri, soluții injectabile, soluții de uz intern și extern, unguente, bujiuri, pulberi și altele, din care 112 sortimente sînt exclusiv de uz veterinar.

Printre noile medicamente de uz veterinar ce urmează a se asimila și a intra în producție în această perioadă, se menționează produsele din grupa antibioticelor de biosinteză și semisinteză, extinderea gamei de hormoni steroizi și de medicamente din grupa acidului gluconic și derivați, a acidului glutamic și derivați, medicamente psihotrope, derivați ai fenotiazinei și altele.

Tot în acest interval, se va îmbunătăți calitativ structura medicamentelor aflate în nomenclatorul în vigoare, în sensul că unele produse vor fi înlocuite treptat cu altele mai moderne.

Pe linia diviziunii internaționale a muncii, a colaborării și cooperării internaționale, se va acorda atenția cuvenită îmbogățirii sortimentului existent, prin introducerea în practica veterinară a unor noi produse medicamentoase moderne, cu eficacitate terapeutică sporită.

În ceea ce privește producția de biostimulatori aceasta va crește de 3,5 ori, față de anul 1970.

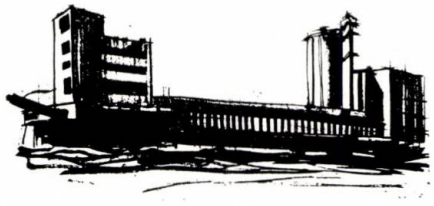
În tabela 17 se prezintă cantitățile de zooforturi ce urmează a se fabrica în perioada 1971—1975.

Tabela 17

PRODUCȚIA DE ZOOFORTURI ÎN PERIOADA 1971—1975

Anul	Nr. sortimente	Cantitatea, t	Valoarea, mil lei
1971	17	19 550	200
1972	20	32 500	273
1973	22	46 500	385
1974	25	59 200	487
1975	30	60 000	502

Scurta expunere nu epuizează problemele multiple ale sectoarelor industriei chimice ce concură la chimizarea agriculturii, dar reflectă preocupările majore ale industriei chimice de a răspunde sarcinilor ce rezultă din Directivele Congresului al X-lea al Partidului Comunist Român, de creștere și îmbunătățire a structurii producției de îngrășăminte chimice, de lărgire a gamei de produse pentru combaterea dăunătorilor, de sporire și diversificare a producției de biostimulatori și medicamente de uz veterinar.



I. Vodnár

DESCOMPUNEREA HIDROPEROXIDULUI DE CUMEN PE SCHIMBĂTORI DE IONI.

IV. Rezultatele obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen pe cationitul indigen „Vionit CS-1", în condiții statice

În lucrări anterioare [1—3] au fost publicate rezultatele experimentale obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen pe cationiții indigeni Vionit CS-2 și Vionit CS-3A. Aceste rezultate justifică pe deplin continuarea cercetărilor întreprinse în scopul de a se elabora procedee mai avantajoase pentru obținerea fenolului și a acetonei, prin descompunerea hidroperoxidului de cumen pe cationiți cu caracter puternic acid. Metoda de activare a cationiților [4] face posibilă diferențierea mai categorică a lor, din punctul de vedere al efectului lor catalitic. Pe de altă parte, în urma activării, cationiții produc descompunerea hidroperoxidului de cumen cu viteze mult mai mari, în comparație cu cationiții neactivați.

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen în cataliză acidă, în condiții statice de lucru utilizînd, drept catalizator acid, cationitul indigen Vionit CS-1, în stare activată [4].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Metoda de lucru

Experiențele au fost efectuate în condiții statice. Descompunerea hidroperoxidului de cumen s-a studiat în funcție de următorii parametri: temperatura, concentrația inițială a probelor, cantitatea de catalizator utilizată. Curbele cinetice au fost trasate la cinci valori de temperatură, între 50 și 90°C. În urma rezultatelor obținute au fost determinate: conversia totală a hidroperoxidului, conversia utilă, ordinul de reacție și energia de activare.

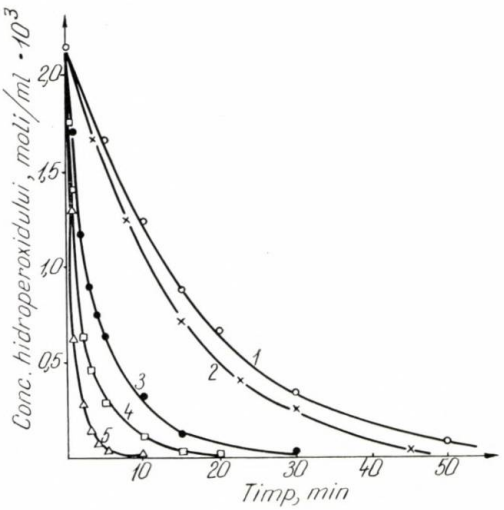


Fig. 1. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timp, la diferite temperaturi: *1*—50°C; *2*—60°C; *3*—70°C; *4*—80°C; 5—90°C.

Descompunerea probelor de hidroperoxid de cumen s-a realizat într-un vas cilindric de 200 ml, prevăzut cu o manta de încălzire, în care s-a circulat lichidul termostatat, un refrigerent ascendent și un orificiu pentru luarea probelor. Temperatura s-a menținut constantă cu ajutorul unui ultratermostat de tip Wobser U_8. Amestecarea probelor s-a realizat cu un agitator magnetic de turație mare.

Pentru experiențe s-au luat cîte 20 ml soluție cumenică de hidroperoxid de cumen cu concentrația de 2,095 moli/l și 1 g catalizator. Probele luate în cadrul aceleiași experiențe au fost de circa 80 mg.

Dozarea hidroperoxidului de cumen s-a făcut printr-o metodă iodometrică [5]. Fenolul s-a determinat colorimetric [6], iar acetona prin metoda cu hidroxilamină [7].

Cationitul Vionit CS-1, care a fost utilizat drept catalizator, este un cationit indigen puternic acid, cu o capacitate totală de schimb egală cu 1,8 mech/g. Granulația cationitului este cuprinsă între 0,3 și 2 mm, iar greutatea lui volumetrică variază între 600 și 700 kg/m^3.

Probele de hidroperoxid luate în lucru s-au preparat prin diluarea cu cumen a hidroperoxidului concentrat.

Rezultatele experimentale

Descompunerea hidroperoxidului de cumen s-a studiat în mai multe serii de experiențe, urmărindu-se influența diferiților parametri asupra procesului. Primul parametru studiat a fost temperatura. Rezultatele obținute sînt ilustrate în figura 1 din care reiese că descompunerea hidroperoxidului de cumen la 90°C se produce cu o viteză inițială de aproximativ 1,67 moli. l^{-1}. min^{-1}, iar la 50°C viteza inițială este de numai 0,2 moli. l^{-1}. min^{-1}. Aceste valori arată că Vionitul CS-1 în stare activată este un catalizator deosebit de potrivit pentru descompunerea în cataliză acidă a hidroperoxidului de cumen.

Următorul parametru studiat a fost cantitatea de catalizator. S-au efectuat două serii de experiențe, în care s-a lucrat cu 0,5 și 1 g catalizator, temperatura fiind menținută la 70°C. Rezultatele experimentale sînt ilustrate în graficul din figura 2.

Se poate constata că viteza de reacție variază puțin prin utilizarea diferitelor cantități de catalizator, și anume, dacă descompunerea se efectuează cu 0,5 g catalizator, viteza inițială de descompunere este egală cu 0,363 moli. l^{-1}. min^{-1}, iar dacă se utilizează 1 g catalizator, această valoare crește la numai 0,491 moli. l^{-1}. min^{-1}. La temperaturi mai joase decît 70°C, diferența de viteză este mai mare.

Dependența existentă între viteza de descompunere a hidroperoxidului de cumen și concentrația inițială a probei luate în lucru reiese din alura curbelor prezentate în figura 3. S-au utilizat probe cu următoarele concentrații inițiale: 1,3; 2,09; și 2,7 moli/l. Temperatura s-a menținut constantă la 70°C.

Din figura 3 reiese că viteza de descompunere depinde foarte mult de concentrația inițială a probei. Astfel, la concentrația de 2,7 moli/l, viteza inițială de descompunere este de 1,2 moli. l^{-1}. min^{-1} și scade la 0,2 moli. l^{-1}. min^{-1}, dacă concentrația inițială este de numai 1,3 moli/l. În general, cu creșterea concentrației inițiale a probei luate în lucru peste 2 moli/l, descompunerea hidroperoxidului decurge cu viteze foarte mari.

În ultima serie de experiențe s-a urmărit conversia totală a hidroperoxidului de cumen în funcție de temperatura de reacție. Probele au fost luate după 5 și, respectiv, 10 min de la începerea experienței. Rezultatele experimentale sînt prezentate în figura 4, din care reiese că conversia totală a hidroperoxidului de cumen crește rapid la temperaturi mai înalte de 60°C. Catalizatorul rezultat în urma acestor experiențe a fost lăsat să stea în produsul de descompunere timp de 2 luni, după care s-a utilizat din nou la descompunerea hidroperoxidului de cumen. S-a constatat că activitatea catalizatorului nu s-a modificat în acest timp. Prin urmare, cationitul indigen puternic acid Vionit CS-1 este deosebit de stabil, își păstrează activitatea timp îndelungat și produce descompunerea hidroperoxidului de cumen în fenol și acetonă cu viteză mare.

În figura 5 se prezintă variația randamentelor de fenol în funcție de concentrația inițială a probelor în hidroperoxid de cumen. Temperatura a fost menținută la 70°C și s-a lucrat cu 1g catalizator.

Randamentele de fenol obținute variază între 89 și 98%. Valorile cele mai mari se pot realiza dacă se lucrează cu soluții cumenice de hidroperoxid de cumen diluate, cu concentrații de 0,2—0,8 moli/l, aplicînd temperaturi între 60 și 75°C.

În urma rezultatelor obținute s-a procedat la determinarea ordinului de reacție și a energiei de activare.

Deoarece valorile prezentate în figura 1, în care este dată variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timpul de reacție, se situează pe curbe ce sînt caracteristice reacțiilor de ordinul 1, s-a trecut la demonstrarea acestei presupuneri. În acest scop s-au reprezentat grafic logaritmii valorilor corespunzătoare raporturilor dintre concentrația inițială a probei în hidroperoxid (a) și concentrațiile la timpii t ($a - x$), în funcție de timpul de descompunere (fig. 6.).

Se poate constata că valorile referitoare la aceeași experiență se situează pe o dreaptă, ceea ce este realizabil în cazul cînd reacția este de ordinul 1.

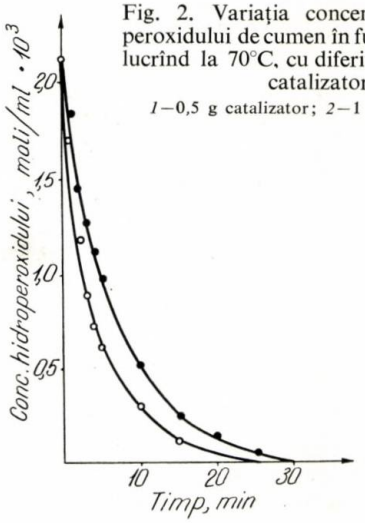


Fig. 2. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timp, lucrînd la 70°C, cu diferite cantități de catalizator:
1 — 0,5 g catalizator; *2* — 1 g catalizator.

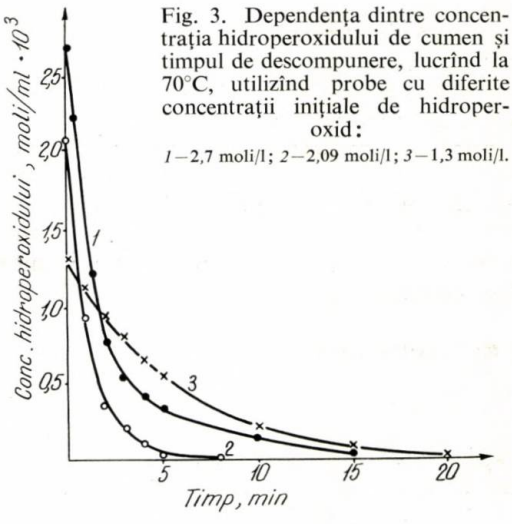


Fig. 3. Dependența dintre concentrația hidroperoxidului de cumen și timpul de descompunere, lucrînd la 70°C, utilizînd probe cu diferite concentrații inițiale de hidroperoxid:
1 — 2,7 moli/l; *2* — 2,09 moli/l; *3* — 1,3 moli/l.

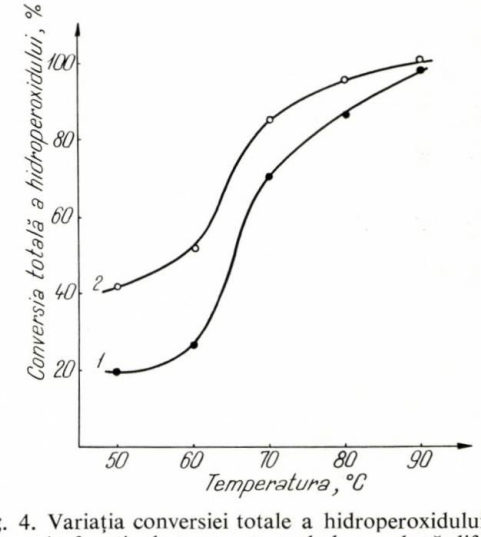


Fig. 4. Variația conversiei totale a hidroperoxidului de cumen, în funcție de temperatura de lucru, după diferite intervale de timp:
1 — după 5 min.; *2* — după 10 min.

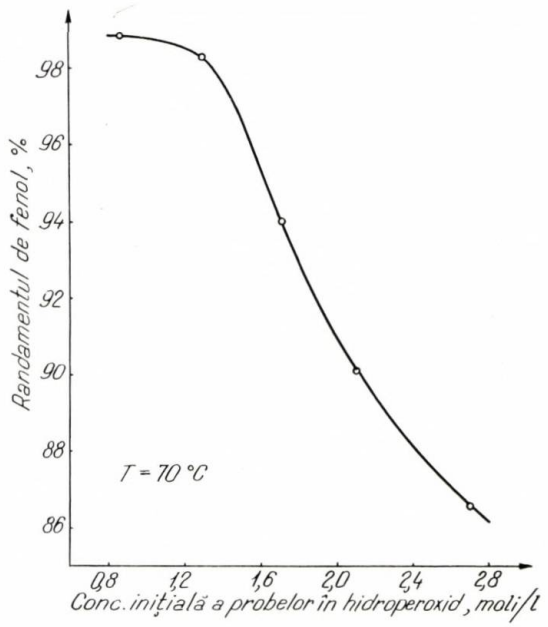


Fig. 5. Variația randamentului de fenol, în funcție de concentrația inițială a probelor ($T = 70°C$):

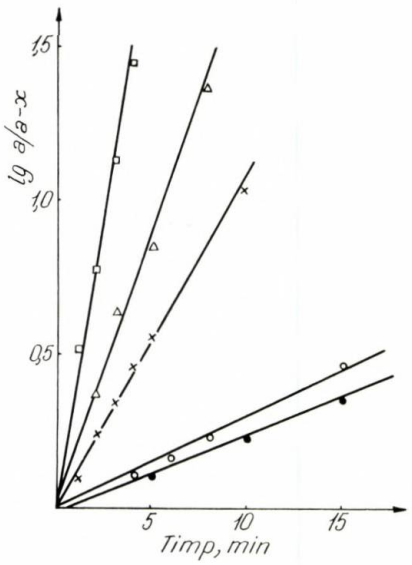


Fig. 6. Dependența dintre lg $a/a - x$ și timpul de descompunere, la diferite temperaturi:
1 – 50°C; *2* – 60°C; *3* – 70°C; *4* – 90°C.

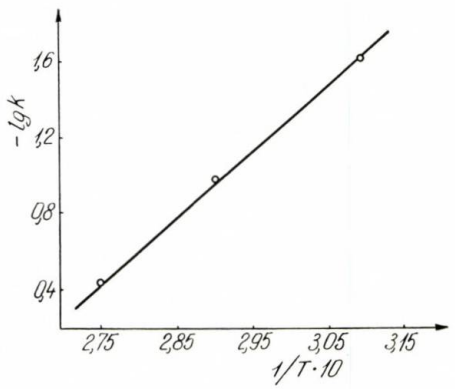


Fig. 7. Variația valorilor —lg k în funcție de $1/T$.

Energia de activare aparentă s-a calculat prin metoda grafică, reprezentînd grafic logaritmii constantelor de viteză în funcție de $1/T$ (fig. 7):

Cu ajutorul graficului din figura 7, pentru energia de activare aparentă s-a obținut valoarea de 16,2 kcal/mol.

CONCLUZII

S-a urmărit descompunerea hidroperoxidului de cumen pe cationitul indigen Vionit CS-1, în condiții statice, în funcție de diferiți parametri. Pe baza rezultatelor experimentale care au fost obținute, se pot trage următoarele concluzii:

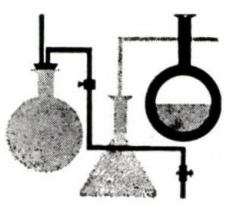
— descompunerea se produce cu viteză suficient de mare la 70°C, unde randamentele de fenol ajung pînă la 98%;

— randamentele mari de fenol se obțin atunci cînd concentrația inițială a probelor în hidroperoxid de cumen variază între 0,2 și 0,8 moli/l;

— Vionitul CS-1 activat s-a dovedit a fi cel mai adecvat catalizator dintre toți cationiții încercați pînă în prezent, pentru descompunerea hidroperoxidului de cumen în cataliză acidă, în vederea obținerii fenolului și acetonei.

Bibliografie

1. Vodnár, I., Kulcsár, G. J. și Pleșa, C., În: *Rev. Chim.* **19**, nr. 2. 1968 p. 120.
2. Vodnár, I., În: *Rev. Chim.*, **19**, nr. 9, 1968 p. 533.
3. Vodnár, I., În *Rev. Chim.*, **21**, nr. 9, 1970 p. 549.
4. Vodnár. I. *Brevet al R. S. Romania*, **49842**, 1967.
5. Raley, H., Rust, F. și Vaughan ,W., În: *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1948, p. 1336.
6. Ojiganova, V. și Martinenko, A., În: *Koks i Himia*, **2**, 1961, p. 41.
7. Bauer, K.: „Analiz Organiceskih Soedinenij" (traducere din l germană). Izdatelstvo Inostrannoi Literaturî, Moscova, **1953** p. 208.



Gr. Pop, V. Ioniță, și R. Boeru

STUDII ÎN DOMENIUL CATALIZATORILOR
PENTRU OXIDAREA O-XILENULUI LA ANHIDRIDA FTALICĂ

1. DETERMINAREA PARAMETRILOR OPTIMI DE FUNCȚIONARE A CATALIZATORILOR

Creșterea producției de plastifianți primari pentru polimerii vinilici a determinat dezvoltarea în ritm accelerat a fabricației materiilor prime necesare, printre care un loc de frunte îl ocupă anhidrida ftalică.

Pe plan mondial, în perioada 1961—1967, producția de anhidridă ftalică a crescut de la 695 000, la peste 1 100 000 t/an [1], dinamica producției fiind și în prezent pozitivă.

Un asemenea ritm de dezvoltare a fost posibil o dată cu asigurarea bazei de materii prime, ca urmare a industrializării procedeului de oxidare catalitică a *o*-xilenului.

Schemele tehnologice utilizate pentru oxidarea *o*-xilenului sînt în general asemănătoare, rezultatele diferite ce se obțin fiind determinate de performanțele catalizatorilor [2,3].

Preocupările continue pentru perfecționarea acestor catalizatori se reflectă într-o bogată literatură de brevete, menținerea competitivității oricăruia dintre procedeele industrializate fiind legată de optimizarea procesului catalitic și de utilizarea unor catalizatori noi, caracterizați prin parametri de funcționare mai avantajoși.

În această lucrare sînt prezentate principalele concluzii desprinse din studiul parametrilor reacției catalitice, etapă necesară în optimizarea procesului și în cercetările legate de perfecționarea catalizatorilor.

Partea experimentală

Experimentările s-au efectuat într-o instalație de laborator reactor-cromatograf și în instalația-pilot monotubular, descrisă într-o lucrare anterioară [4].

Diametrul reactorului de laborator a fost identic cu al celui din instalația-pilot, și anume de 22 mm.

Gradientul maxim de temperatură pe înălțimea stratului de catalizator a fost de maximum $\pm$ 6°C, față de temperatura medie, și a putut fi redus la $\pm$ 1°C prin diluarea cu suport inert a catalizatorului și cu aer sau gaze inerte a amestecului de reacție.

Anhidrida ftalică formată a fost depusă pe un desublimator de sticlă și măsurată prin cîntărire; puritatea s-a determinat prin analiză cromatografică, din soluții în acetonă.

Compoziția inițială și finală a gazelor de reacție s-a determinat cromatografic, pe un cromatograf Carlo Erba cu celulă de conductibilitate termică. În tabela 1 sînt prezentate condițiile de lucru utilizate în analiza cromatografică.

Tabela 1

ANALIZA CROMATOGRAFICĂ A AMESTECULUI INIȚIAL ȘI FINAL DE REACȚIE LA OXIDAREA CATALITICĂ A *o*-XILENULUI

Substanța analizată	Gaz purtător	Coloana cromatografică			Condiții de lucru	
		umplutură	fază staționară	lungime, m	temperatura, °C	debit gaz purtător, ml/min
o-Xilen	H_2	Chromosorb W	Apiezon L	1,5	150	60
Anhidridă ftalică și anhidridă maleică	H_2	Chromosorb W	Apiezon L	1,5	220	75
CO, H_2, O_2	H_2	Site moleculare 4 Å	—	2,5	60	60
CO_2	H_2	Silicagel	—	2	20	120

Experiențele s-au efectuat pe un catalizator industrial pe bază de V_2O_5.

Condițiile optime de funcționare a catalizatorului au fost determinate în domeniul în care difuziunea reactanților în pelicula de gaz de la suprafața catalizatorului nu influențează viteza de reacție.

Studiile propriu-zise au luat în considerare influența presiunii parțiale a O_2, modificată prin diluarea amestecului de reacție cu N_2 și CO_2, modificarea presiunii parțiale a *o*-xilenului și raportul oxigen: *o*-xilen, temperatura de reacție, viteza volumară, concentrația modificatorului din faza gazoasă (SO_2).

Rezultatele experimentale

Domeniul de viteză liniară în care difuziunea reactanților prin pelicula de gaz de la suprafața catalizatorului nu influențează viteza reacției de formare a anhidridei ftalice s-a stabilit atît prin trasarea curbei conversie-debit de alimentare, pentru înălțimi diferite ale stratului de catalizator (fig 1), cît și prin trasarea curbelor de conversie la anhidrida ftalică în funcție de raportul V/F_0, în care V este volumul de catalizator, iar F_0 este debitul de alimentare (fig. 2).

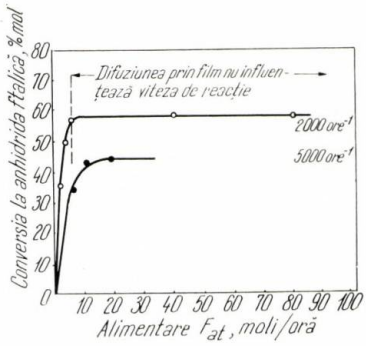


Fig. 1. Influența vitezei de alimentare F_0 asupra conversiei *o*-xilenului la anhidrida ftalică.

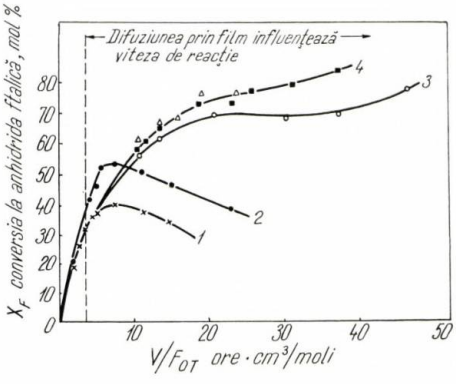


Fig. 2. Modificarea conversiei *o*-xilenului la anhidridă ftalică (4) în funcție de raportul volum catalizator/debit de alimentare (V/F_0) pe un volum de catalizator de: *1*—25 cm³; *2*—50 cm³; *3*—830 cm³; 4—420 cm³.

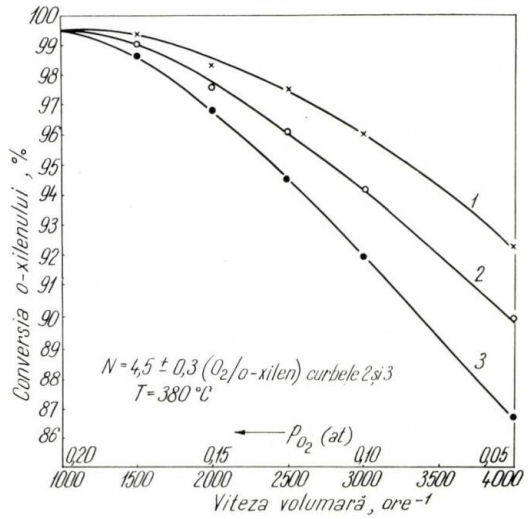


Fig. 3. Conversia *o*-xilenului la presiuni parțiale ale oxigenului diferite: *1* — aer; *2* — diluare cu N_2; 3 — diluare cu CO_2.

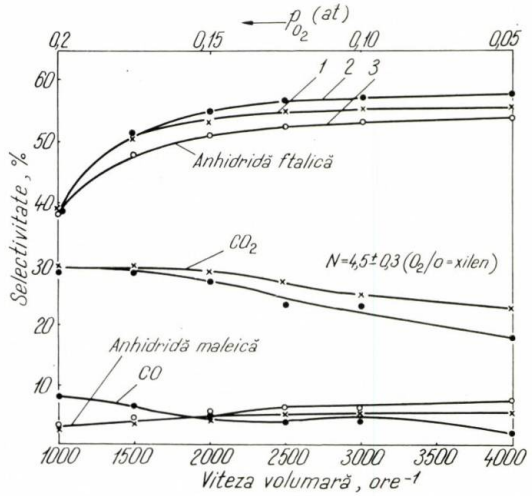


Fig. 4. Selectivitatea pentru reacțiile de formare a anhidridei ftalice, CO_2, CO și anhidridei maleice, la presiuni parțiale diferite ale oxigenului: *1* — diluare cu aer; *2* — diluare cu N_2; *3* — diluare cu CO_2.

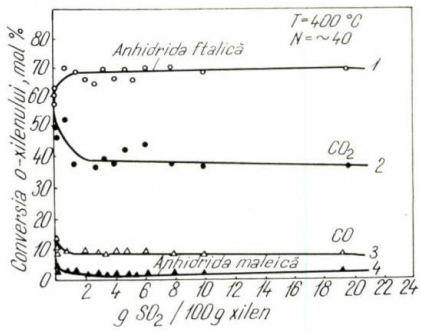


Fig. 5. Influența adaosurilor variabile de SO_2 în reacția de oxidare a *o*-xilenului. Conversia *o*-xilenului la: *1* — anhidridă ftalică; *2* — CO_2; *3* — CO; *4* — anhidridă maleică.

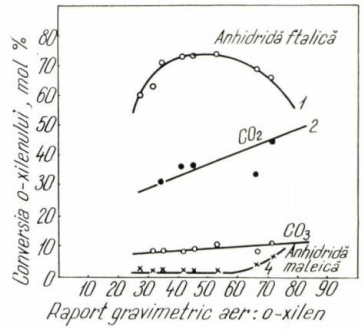


Fig. 6. Influența raportului gravimetric aer: *o*-xilen în reacția de oxidare a *o*-xilenului la $T = 400°C$ și $V = 1\,200$ ore^{-1}. Conversia *o*-xilenului la: *1* — anhidridă ftalică; *2* — CO_2; *3* — CO; *4* — anhidridă maleică.

Volumul de catalizator a fost modificat în domeniul 25—830 ml. S-a lucrat la temperaturi de 380 și 400°C și viteze volumare de 2 000 și 5 000 ore^{-1}. Rezultatele obținute arată că în aceste condiții domeniul în care rezistența peliculei de gaz nu influențează procesul este limitat de un volum de catalizator minimum de 75 ml și viteza de alimentare de minimum 20 moli/h, deci un raport V/F_0 cuprins între 0 și 3,75.

În figurile 3 și 4 se prezintă influența modificării presiunii parțiale a oxigenului în amestecul inițial de reacție, asupra conversiei totale a *o*-xilenului și asupra selectivității față de reacțiile de formare a anhidridei ftalice, anhidridei maleice, CO și CO_2, la temperatura de 380°C, volum de catalizator 100 cm^3, viteze volumare cuprinse între 1 000 și 4 000 ore^{-1}, pentru o alimentare constantă de *o*-xilen, și anume (0,32 $\pm$ 0,01) moli *o*-xilen/l catalizator.h și în limite de presiune parțială a oxigenului cuprinse între 0,05 și 0,20 at. Pentru comparație curba *1* din figurile 3 și 4 reprezintă datele obținute la presiunea parțială constantă a oxigenului din aer. În experiențele reprezentate grafic pe curbele *3* și *4*, presiunile parțiale ale oxigenului au fost modificate prin adaosuri variabile de azot, respectiv CO_2, menținînd raportul molar oxigen: *o*-xilen constant și egal cu 4,5 $\pm$ 0,3.

Rezultatele obținute arată că prin micșorarea presiunii parțiale a oxigenului are loc scăderea continuă a conversiei *o*-xilenului, scădere care pentru $pO_2 = 0{,}05$ este de 6% în cazul diluării cu azot și de 2,5% pentru CO_2. În cazul diluării cu azot, randamentele în anhidridă ftalică rămîn practic constante, ceea ce duce la o creștere corespunzătoare a selectivității față de reacția de formare a anhidridei ftalice și la o micșorare a selectivității față de reacția de ardere la CO_2. Aceste considerații nu se verifică în cazul modificării presiunii parțiale a oxigenului cu CO_2, cînd scăderea conversiei *o*-xilenului la anhidridă ftalică este mai mare decît micșorarea conversiei totale a *o*-xilenului, ceea ce are drept rezultat scăderea selectivității față de curba *1*, obținută cu amestecuri de reacție în care pO_2 are valoarea de 0,21 at.

Selectivitatea pentru reacțiile de formare a CO și anhidridei maleice nu se modifică prin schimbarea presiunii parțiale a oxigenului, în limitele arătate.

Datele experimentale reprezentate grafic în diagrama din figura 5, arată influența de moderator a adaosurilor de SO_2. Adaosurile mici de 0,5—1% SO_2 față de *o*-xilen determină creșterea randamentului de anhidridă ftalică cu 5—6%, ca urmare a micșorării cantității de *o*-xilen transformată în CO și CO_2.

Creșterea în continuare a conținutului de SO_2 în gazele de reacție nu modifică activitatea și selectivitatea catalizatorului. Experiențele au fost realizate în condiții de temperatură, viteză volumară și raport aer: *o*-xilen constante, și anume 400°C, 1 200 ore^{-1}, respectiv 40. Volumul de catalizator încărcat în reactor a fost de 830 cm^3.

În figura 6 este arătată influența raportului aer: *o*-xilen.

Experiențele sînt efectuate la temperatura de 400°C, viteza volumară de 1 200 ore^{-1} și volumul catalizatorului de 830 cm^3. Așa cum rezultă din această figură, prin creșterea raportului gravimetric aer: *o*-xilen de la 25 la 75, curba *1* a randamentului în

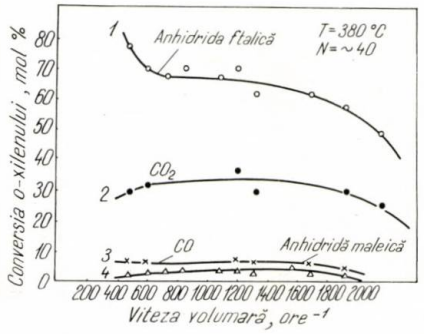


Fig. 7. Conversia *o*-xilenului în funcție de viteza volumară (T = 380°C, aer: *o*-xilen = 40) la:
1 — anhidridă ftalică; *2* — CO_2; *3* — CO; *4* — anhidridă maleică.

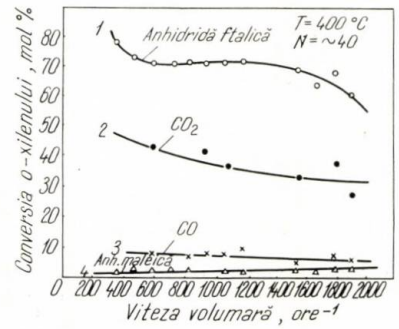


Fig. 8. Conversia *o*-xilenului în funcție de viteza volumară (T = 400°C, aer: *o*-xilen = 40) la:
1 — anhidridă ftalică; *2* — CO_2; *3* — CO; *4* — anhidridă maleică.

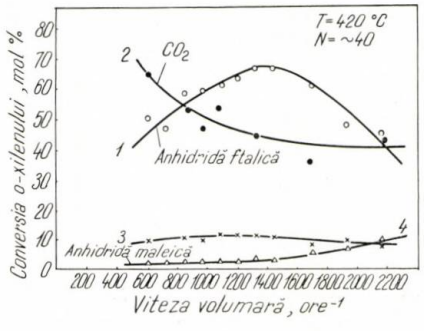


Fig. 9. Conversia *o*-xilenului în funcție de viteza volumară (T = 420°C; aer: *o*-xilen = 40) la:
1 — anhidrida ftalică; *2* — CO_2; *3* — CO; *4* — anhidridă maleică

anhidridă ftalică trece printr-un maxim situat în jurul valorii de 45 (75% mol. anhidridă ftalică), în timp ce conversiile la anhidridă maleică, CO și CO_2, deci reacțiile secundare, cresc continuu.

În diagramele din figurile 8 și 9 se arată influența vitezei volumare, în condiții constante de temperatură și raport aer: *o*-xilen. La 380 și 400°C forma curbelor este asemănătoare: cu creșterea vitezei volumare conversia *o*-xilenului la anhidridă ftalică scade la început, se menține apoi constantă într-un domeniu larg de viteze volumare (600—1800 ore^{-1}), după care scade din nou. Productivitatea catalizatorului crește aproape proporțional cu viteza volumară. Conversia la anhidridă maleică și CO rămîne aproximativ constantă, în timp ce arderea la CO_2 se micșorează continuu cu creșterea vitezei volumare.

La 420°C curba care reprezintă conversia *o*-xilenului la anhidrida ftalică (curba *1* din fig. 9) trece printr-un maxim caracteristic, situat în jurul vitezei volumare de 1 400 ore^{-1}.

Din analiza rezultatelor experimentale obținute rezultă că principalii parametri de reacție influențează în mare măsură performanțele catalizatorului. Aceste influențe sînt adesea contradictorii, și optimizarea reactorului catalitic este necesar să se facă prin calcul, după selectarea datelor experimentale necesare modelului matematic considerat.

Conversiile maxime la anhidrida ftalică, de aproximativ 80% mol, s-au obținut la viteze volumare mici de 500 ore^{-1} și la temperaturi de 380—400°C.

Bibliografie

1. V e d u l a, S. În: Oil Gas J. **65**, nr. 20, 1967, p. 76.
2. * * * În: Chem. Ind. **2**, 1966, p.106.
3. * * * În: Chem. Proc. Eng. **5**, 1968, p. 214.
4. I o n i ț ă, V., P o p, G r. și B o e r u, R. În: Rev. Chim. **8**, nr. 2, 1968, p. 48.

* * * RECENZIE * * *

F. ALBERT, N. BĂRBULESCU, C. HÖLSZKY și C. GREFF: **Analiza chimică organică** (Ediția a doua, completată și îmbunătățită) Ed. tehnică, București, 1971, 443 p., 69 fig., format 250×175 mm.

Dezvoltarea deosebită a chimiei analitice a determinat apariția a numeroase manuale care își propun ca obiectiv principal prezentarea metodelor analitice.

Alegerea metodelor analitice în cazurile concrete din domeniul chimiei organice creează deseori dificultăți mari, datorită numărului extrem de mare de compuși și a diversității practic nelimitate a naturii probelor de analizat și a obiectivelor analitice urmărite. Din acest punct de vedere cunoașterea caracteristicilor analitice ale diferitelor clase de compuși organici și a metodelor analitice ce răspund acestor caracteristici constituie pentru fiecare chimist un mijloc sigur de alegere a căilor optime de soluționare a problemei, precum și de elaborare de metode noi de analiză sau de adaptare a metodelor existente la condițiile impuse de situația concretă.

Aceasta explică interesul cu care a fost primită lucrarea „Analiza chimică organică" apărută în 1962 în prima ediție — autorii fiind F. Albert și C. Greff și, recent, în cea de a doua ediție cu autorii menționați.

Prima parte a lucrării este destinată analizei elementare calitative și cantitative. În prezentarea metodelor de identificare și a celor de determinare cantitativă s-a ținut seama că în prezent există un interes analitic sporit pentru substanțele organice ce conțin elemente chimice foarte diverse, precum și de faptul că metodele analitice la scară micro au cîștigat o largă întrebuințare.

Partea a doua a lucrării, de volum mult mai mare, este destinată analizei calitative și cantitative a compușilor organici grupate pe funcțiuni organice. În general metodele chimice de analiză pe diferitele funcțiuni organice sînt prezentate în ordinea:

— reacții de identificări ale funcțiunii organice respective;
— reacții de determinări cantitative generale clasei de compuși organici;
— reacții specifice de identificare și determinare cantitativă a unor reprezentanți principali ai clasei respective de compuși organici.

Extinderea fiecărui capitol este determinată, pe de o parte, de gradul diferit de complexitate a problemelor analitice ale claselor de compuși organici, cît și de importanța pe care o prezintă în diversele sectoare ale chimiei.

Deși cartea se referă la prezentarea metodelor chimice de analiză nu se ocolește prezentarea posibilităților de soluționare a problemelor analitice prin metode instrumentale.

Structura cărții este în esență aceeași ca și la prima ediție, conținutul, însă, a fost mult schimbat renunțîndu-se la prezentarea metodelor depășite în favoarea metodelor mai noi. În general, documentația a fost în mare parte actualizată ceea ce se reflectă și în bibliografia dată.

În selectarea materialului documentar extrem de vast și prezentarea acestuia în diferitele capitole se remarcă că autorii au reușit să sistematizeze foarte bine materialul scoțînd în relief caracteristicile analitice esențiale ale compușilor organici din diferitele clase, alături de numeroasele precizări și detalieri care sînt necesare pentru aplicarea cît mai documentată a metodelor analitice în cazuri concrete.

Din aceste motive cartea este utilă atît în învățămîntul superior, cît și în laboratoarele de analiză ale unităților de cercetare sau ale unităților productive.

C. Stoicescu

CINETICA DECARBOXILĂRII ACIDULUI β-(2-FURIL)-ACRILIC ÎN TOPITURĂ

Decarboxilarea acidului β-(2-furil)acrilic (FAA) reprezintă o metodă simplă de obținere a α-vinilfuranului (VF), un monomer vinilic potențial.

Reacția a fost menționată prima oară de L i e b e r m a n n [1]. Ulterior, a fost studiată din punct de vedere preparativ de o serie de autori [2—12]. În general, s-a lucrat la temperaturi ridicate în topitură sau în prezență de chinolină ca solvent, cu sau fără adaosuri de săruri anorganice drept catalizator, în special săruri de cupru.

În literatură nu sînt menționate studii cinetice ale acestei reacții. S-a studiat, deci, cinetica decarboxilării acidului β-(2-furil)-acrilic în topitură, cu și fără sulfat de cupru anhidru drept catalizator.

S-a stabilit că reacția de decarboxilare a FAA urmează o cinetică de ordinul I în toate condițiile verificate în această lucrare. În fiecare experiență, log $(G_\infty - G_t)$, în care G_∞ este cantitatea de CO_2 (mg) care se degajă la conversie totală și G_t — cantitatea de CO_2 (mg) la timpul t, a fost o funcție liniară de timp pînă la conversii de circa 50% (fig. 1). Prima porțiune a curbei s-a determinat prin extrapolare la timpul zero, deoarece pentru atingerea temperaturii de reacție erau necesare aproximativ 4—5 min, timp în care începea degajarea de CO_2 (mai ales la experiențele la temperaturi mai ridicate).

Valorile medii ale constantelor de viteză de ordinul I s-au calculat în modul obișnuit din datele experimentale prin metoda celor mai mici pătrate, și sînt prezentate în tabela 1.

Reprezentarea Eyring a datelor cinetice în cazul decarboxilării FAA fără adaos de $CuSO_4$ este prezentată în figura 2.

Pe baza datelor din tabela 1 s-au calculat parametrii din ecuația vitezei absolute, după relația:

$$k = \frac{KT}{h} e^{-\Delta H^*/RT} e^{\Delta S^*/R}$$

Rezultatele sînt prezentate în tabela 2.

Tabela 1

CONSTANTELE DE VITEZĂ LA DECARBOXILAREA FAA

Concentrația $CuSO_4$, %	Temperatura, °C	$k \cdot 10^8$ s^{-1} (medie)
0	150	2,11
	175	11,25
	200	47,63
	225	173,15
	250	587,03
1	150	6,4
	175	28,87
	200	121,75
	225	395,16
	250	1165,63
2,5	150	12,32
	175	51,44
	200	267,90
	225	702,45
	250	1937,19
5	150	39,49
	175	103,67
	200	473,08
	225	1287,95
	250	3213,32
10	150	57,10
	175	196,32
	200	626,34
	225	1583,85
	250	3790,95

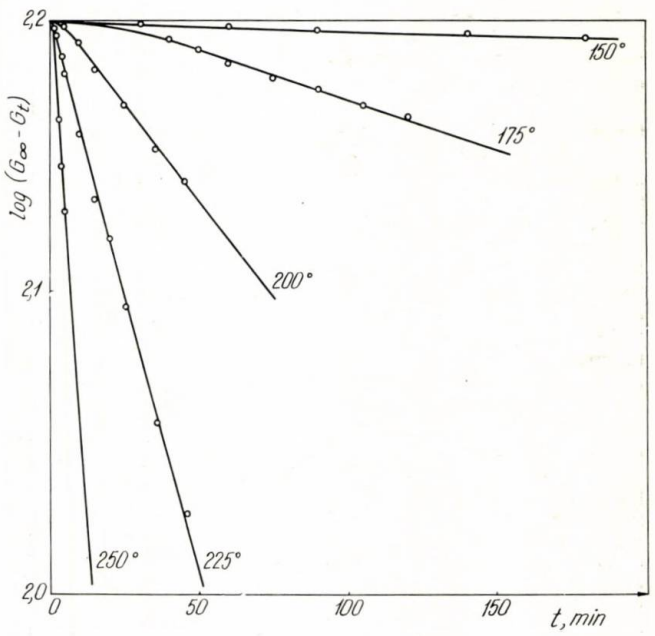


Fig. 1. Curbele log $(G_\infty - G_t)$ în funcție de timp la decarboxilarea FAA la diferite temperaturi.

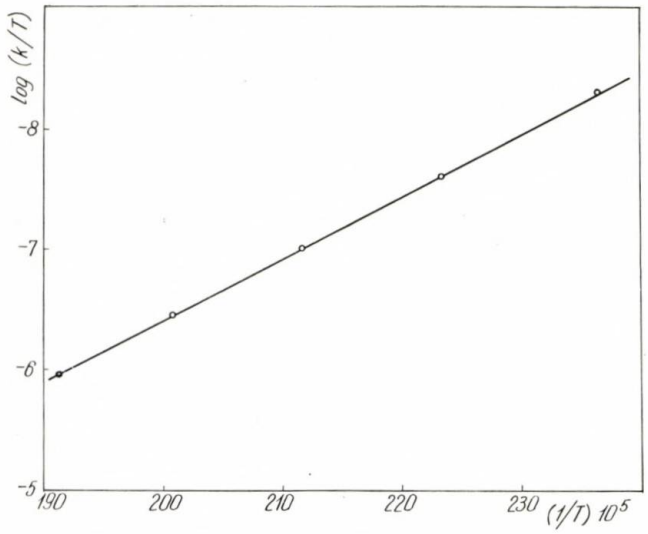


Fig. 2. Reprezentarea Eyring la decarboxilarea FAA.

Tabela 2

PARAMETRII DE ACTIVARE PENTRU DECARBOXILAREA FAA ÎN TOPITURĂ, ÎN PREZENȚA $CuSO_4$ ANHIDRU

Concentrația $CuSO_4$, %	ΔH^*, kcal/mol	ΔS^*, u.e./mol
0	24,25	—27,97
1	21,96	—31,05
2,5	20,73	—32,79
5	19,22	—34,25
10	17,39	—37,49

Reprezentarea grafică a entalpiei de activare în funcție de entropia de activare este prezentată în figura 3.

Panta dreptei rezultate este 732 K (459°C). Aceasta reprezintă așa-numita temperatură izocinetică a unei serii de reacții, ceea ce înseamnă temperatura la care constantele de viteză ale tuturor reacțiilor conforme acestei drepte sînt egale. Intersecția dreptei cu axa entalpiei de activare dă ΔH° egal cu ΔF°, entalpia liberă de activare la temperatura izocinetică a tuturor reacțiilor conforme acestei drepte. Astfel s-a găsit o valoare pentru ΔF° de 44,66 kcal/mol. Valoarea experimentală a ΔF°_{459} este de 44,65 kcal/mol, în totală concordanță cu rezultatul calculat.

După Pedersen și colaboratorii [13], pentru ca valabilitatea relației dintre entalpia de activare și entropia de activare să fie acceptabilă, trebuie ca valorile lui ΔH^* să fie mult mai mari ca decît dublul erorii maxime posibile a lui ΔH^*. Eroarea maximă posibilă δ a lui ΔH^* se calculează după relația:

$$\delta = 2R \frac{T' \cdot T}{T' - T} \alpha$$

în care R este constanta gazelor, T', T — limitele superioară și inferioară a temperaturii și α — eroarea fracțională maximă a constantei de viteză.

Luînd pentru α valoarea 0,05, rezultă δ egal cu 0,558 kcal/mol, iar $2\delta = 1{,}116$ kcal/mol. Raportul $d\Delta H^*/\delta = 12{,}3$ fiind mult mai mare ca unitatea, se poate considera, deci, că relația entalpie — entropie de activare este valabilă.

În curbele de conversie în raport cu timpul se constată abaterea de la liniaritate pentru anumite valori ale conversiei și care se accentuează o dată cu creșterea temperaturii. Acest lucru se poate atribui participării FAA în reacții secundare, și anume de copolimerizare termică cu VF format prin decarboxilare. Este cunoscut faptul că VF este sensibil la tratamentul termic, formînd ușor polimeri cu greutate moleculară mică prin încălzire în atmosferă inertă[14]. Astfel, o parte din FAA se consumă în această reacție concurentă. Acest lucru se confirmă și prin faptul că, la întreruperea experiențelor de decarboxilare, nu se mai recuperează FAA sau VF, ci o masă rășinoasă de culoare neagră, insolubilă și infuzibilă.

Pentru a verifica dacă efectul catalitic este specific ionului Cu^{++}, s-a urmărit influența altor compuși de cupru asupra vitezei de reacție. Într-adevăr, s-a constatat că atît cuprul metalic, cît și CuO nu influențează viteza de reacție (în unele cazuri s-a observat o mică reducere a vitezei de reacție în prezența (Cu metalic), iar Cu_2Cl_2 are un efect foarte mic de mărire a constantei de viteză ($k = 62{,}37 \cdot 10^{-6}$ s^{-1} la 200°C și 10% Cu_2Cl_2 față de $47{,}63 \cdot 10^{-6}$ s^{-1} în absența Cu_2Cl_2).

Pedersen [15] consideră că acțiunea catalitică specifică a ionului cupric la decarboxilarea acidului dihidroxitartric s-ar datora formării unui complex care se decarboxilează spontan. Dacă se notează cu k_c — constanta de viteză specifică pentru ionul cupric, egală cu $k_c = k - k_1$, în care k este constanta de viteză în prezența Cu^{++}, și k' — constanta de viteză în absența Cu^{++}, iar dacă c este concentrația ionului cupric, atunci raportul k_c/c ar trebui să fie practic constant. Acest lucru se verifică în parte și în cazul de față, raportul k_c/c avînd valori relativ apropiate la concentrații ale $CuSO_4$ de 1, 2,5 și 5%. La concentrații de 10% se produc abateri mari, mai ales la temperaturi de peste 200°C, raportul k_c/c fiind mult mai mic. Aceste abateri ar putea fi explicate în baza reacțiilor secundare menționate. Deci este foarte probabil ca mecanismul decarboxilării catalizat de ionii de Cu^{++} să se datoreze unei descompuneri spontane a complexului Cu^{++}—FAA.

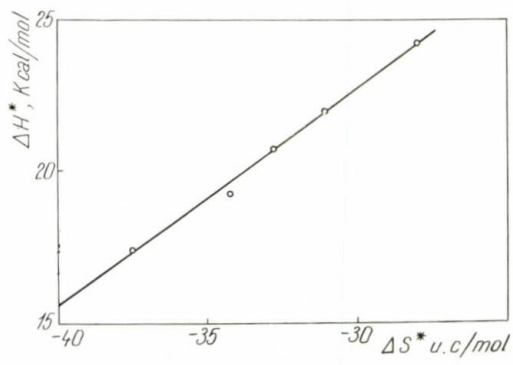


Fig. 3. Reprezentarea H în funcție de S la decarboxilarea FAA.

Partea experimentală

Acidul β-(2-furil)-acrilic a fost preparat după metoda lui Rajagopalan și Raman [16]. Produsul a fost recristalizat de mai multe ori din apă-alcool, obținîndu-se cristale aciculare slab gălbui cu p.t. = 141—141,5°C.

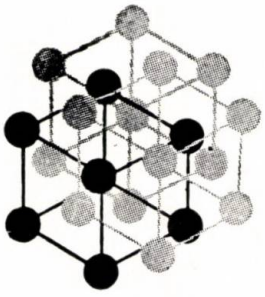
Sulfatul de cupru anhidru (Austranal) a fost folosit fără alt tratament.

Metoda experimentală. Experiențele de decarboxilare s-au efectuat într-un balon Würtz de 25 ml, prevăzut cu o manta de răcire cu apă, pentru condensarea vaporilor de VF, și un tub de introducere a gazului, ajungînd pînă în fundul balonului, prin care se introducea un curent de argon, cu un debit constant de 15 ml/min pentru antrenarea CO_2 care se degajă. Argonul era purificat înainte de a fi introdus în vasul de reacție, trecîndu-l printr-o coloană cu umplutură de BTS, care să rețină urmele de oxigen, și prin două vase de absorbție cu perclorat de magneziu, pentru reținerea urmelor de apă. Utilizarea argonului ca gaz purtător se făcea și pentru a crea o atmosferă inertă în vasul de reacție, pentru a împiedica astfel acțiunea oxigenului din aer asupra VF, care rezultă și care ar putea astfel să provoace o serie de reacții secundare. La capătul lateral al balonului erau legate în serie două tuburi de absorbție cu perclorat de magneziu, urmat de un robinet cu două căi, de care erau legate în paralel două trenuri pentru absorbția CO_2 formate din cîte două vase de absorbție cu natron asbest, și un tub de protecție cu KOH. Astfel, cantitatea de CO_2 degajată era determinată gravimetric. Încălzirea la temperatura de reacție se făcea cu o baie de ulei de silicon prevăzută cu un sistem de reglare și menținere constantă a temperaturii.

S-a lucrat cu probe de 0,5 g FAA, la temperaturi între 150 și 250°C, concentrația de $CuSO_4$ anhidru variind între 1 și 10% (în greutate). Fiecare experiență a fost repetată de cel puțin două ori la fiecare temperatură și concentrație de $CuSO_4$.

Bibliografie

1. Liebermann, C. În: Ber. dtsch. Chem. **27**, 1894, p. 283.
2. Moureu, Ch., Dufraisse, Ch. și Johnson, J. R. În: Ann. Chim. (France) **7**, 1927, p. 14.
3. Pfau, A. St., Pictet, J., Plattner, Pl. și Susz, B. În: Helv. Chim. Acta, **18**, 1935, p. 935.
4. Galimberti, L. În: Bull. Sci. Fac. chik. ind. Bologna, 1940, p. 351; Chem. Abstr. **37**, 1943, p. 3 410.
5. Koton, M. M., Votinova, A. P. și Florinskii, F. S. În: Zhur, priklad. Khim. 14, 1941, p. 181.
6. Hachihama, Y. și Imoto, M. În: J. Soc. Chem. Ind. Japan, **45**, suppl. binding 190, 1942, p. 218; Chem. Abstr. **44**, 1950, p. 9 721.
7. Mora, A. și Infiesta. În: J. Combustibles (Zaragoza) **7**, 27, 1947; Chem. Abstr. **42**, 1948, p. 8 519.
8. Paul, R. și Tchelitcheff, S. În Bull. Soc. Chim. France, 1947, p. 453.
9. Wagner, C. R. (to Phillips Petroleum Co.) U.S. Pat. 2431216, 1947; Chem. Abstr. **42**, 1948, p. 1 609.
10. Breault, E. și Dermer, O. C. Proc. Oklahoma Acad. Sci 28, 82, 1948, Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 2 615.
11. Andreeva, I. V. și Koton, M. M. În: Zhur. obshohei Khim. **27**, 1957, p. 671.
12. Goutiere, G. și Gole, J. În: Bull. Soc. Chim. France, 1965, p. 163.
13. Pedersen, R. C., Markgraf, J. H. și Ross, S. D. În: J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1961, p. 3 819.
14. Aso, C. Kunitake, T. și Tanaka, Y. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1965, p. 675.
15. Pedersen, K. J. În: Acta Chem. Soand. 9, 1955, p. 1 640.
16. Rajagopalan, S. și Raman, P. V. A. În: Org. Synth. **3**, 1955, p. 425.



I. V. Nicolescu, I. Suciu și V. Părăușanu

Determinarea căldurii de adsorbție a etilenei și acetilenei pe alumină utilizată drept suport pentru catalizatorii de tip alumină—Pd, prin metoda cromatografică

Extinderea posibilităților cromatografiei din cîmpul de activitate al analizei propriu-zise, în cel neanalitic, al determinării diferitelor mărimi termodinamice și cinetice [1, 3], deschide largi posibilități de aplicare a metodei cromatografice la studiul catalizatorilor și al fenomenelor catalitice.

Direcțiile de studiu care pun în evidență excepționalele posibilități ale metodei cromatografice, ca: deosebita capacitate de separare, sensibilitate și rapiditate, sînt următoarele:

— studiul fenomenelor în condiții de echilibru și determinarea mărimilor caracteristice acestei stări;

— studiul fenomenelor ce însoțesc evoluția în timp a sistemului (adică în condiții de neechilibru) și determinarea mărimilor specifice;

— studiul reacțiilor chimice în regim cromatografic [4—6].

Pentru studiul fenomenelor care au loc la limita dintre două faze, cromatografia de adsorbție în fază gazoasă constituie o metodă rapidă și precisă, iar determinarea căldurii de adsorbție constituie una dintre multiplele posibilități ale acestei metode aplicată în cataliză.

Green și Pust [7] studiază posibilitatea utilizării metodei cromatografice la determinarea căldurii de adsorbție, extinzînd metoda lui Littlewood, Phillips și Price [8] la cromatografia gaz-solid și determină căldura de adsorbție a cîtorva gaze cu punct de fierbere scăzut, pe cărbune, silicagel și alumină. Valorile astfel determinate au fost în bună concordanță cu cele găsite calorimetric.

Arita, Kuge și Yoshikava [9] au determinat căldura de adsorbție pentru cîteva hidrocarburi cu punct de fierbere scăzut (CH_4; C_2H_6; C_2H_4; C_3H_6, C_3H_8 și C_4H_{10}) și pentru gaze anorganice (Ar, O_2, N_2, CO și CO_2) pe mai mulți adsorbenți (cărbune activ, site moleculare, silicagel și alumină), folosind drept gaze purtătoare heliul, hidrogenul și azotul.

Kubasova, Smirnova și Topcieva [10] au determinat căldurile de adsorbție pentru o serie de substanțe (C_6—C_7) pe oxid de aluminiu în zona precatalitică, adică în condiți apropiate de cele la care se petrece reacția, și obțin valori ce se pot corela cu activitatea catalitică.

Folosirea metodei cromatografice de determinare a căldurii de adsorbție primează de cele mai multe ori asupra folosirii metodei calorimetrice, în special în cazul studierii diverșilor suporți pentru catalizatori sau catalizatori.

Metoda de lucru

La baza metodei gaz-cromatografice de determinarea a căldurii de adsorbție, stă relația dintre volumul de reținere V_R^0 și căldura de adsorbție Q, pentru sistemul adsorbent-adsorbit [7, 9, 10]:

$$\ln V_R^0 = \frac{Q}{RT} + \text{constantă}, \qquad (1)$$

unde:

V_R^0 este volumul de reținere corectat;
Q — căldura de adsorbție;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută.

Reprezentînd grafic $\ln V_R^0$ în funcție de $1/T$, se obține o dreaptă din panta căreia se scoate valoarea căldurii de adsorbție Q.

Volumul de retenție corectat V_R^0 este dat de relația $V_R^0 = Ft^\circ$, însă, ținînd cont de temperatura coloanei și de temperatura la care se măsoară debitul de gaz, precum și de presiunea la intrarea și la ieșirea din coloană, volumul de reținere corectat va fi dat de expresia [7]:

$$V_R^0 = Ft^\circ \frac{Tc}{Tc} \cdot \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{pi}{pe}\right)^2 - 1}{\left(\frac{pi}{pe}\right)^3 - 1} \qquad (2)$$

unde:

F este debitul de gaz purtător la temperatura camerei, ml/min;
t° — timpul de reținere corectat, adică de la maximul aerului la cel al componentului, min;
T_C — temperatura coloanei, °C;
T_c — temperatura camerei, °C;
p_i — presiunea gazului la intrarea în coloană, mm. col. Hg;
p_e — presiunea gazului la ieșirea din coloană, mm. col. Hg.

Timpul de retenție corectat t° se scoate în mod normal din cromatogramă, în care, o dată cu componentul studiat, apare și aerul. În cazul în care punerea în evidență a componentului se face cu un detector insensibil față de aer, t° poate fi dedus din relația ce există între timpul de retenție aparent și caracteristicile coloanei:

$$t^\circ = t - \frac{LA}{F} \qquad (3)$$

unde:

t este timpul de la introducerea probei pînă la eluarea sa;

L — lungimea coloanei, cm;

A — aria interstițială a secțiunii coloanei, cm^2;

LA — volumul interstițial al coloanei, cm^3;

$\frac{LA}{F}$ — timpul necesar trecerii unui gaz neadsorbit prin coloană, exemplu: aerul.

În primă aproximație, rezultatele obținute, fără introducerea factorului de corecție relativ la presiune, pot fi luate în considerare [10], dacă însă gradientul de presiune de-a lungul coloanei este mare, el trebuie introdus în calcul.

Rezultatele obținute prin metoda cromatografică sînt comparabile cu căldurile de adsorbție determinate prin metoda calorimetrică. La compararea acestor rezultate trebuie avut, însă, în vedere faptul că, în cazul metodei cromatografice, căldurile de adsorbție se referă la stratul superficial al adsorbantului, adică la regiuni ale suprafeței cu potențial mare. Acest lucru explică diferența mare a căldurilor de adsorbție la adsorbanți cu suprafață eterogenă pronunțată, obținută prin diferite metode.

Partea experimentală

Scopul lucrării a fost de a determina căldura de adsorbție a acetilenei și etilenei pe diferiți adsorbanți și de a stabili care sînt relațiile între aceste călduri de adsorbție și activitatea catalizatorilor preparați cu acești suporți. Pentru aceasta s-au folosit trei tipuri de alumine preparate prin metoda meanotopochimică și care au proprietățile prezentate în tabela 1.

Tabela 1

PROPRIETĂȚILE ALUMINELOR UTILIZATE DREPT SUPORT PENTRU CATALIZATORI DE TIPUL ALUMINĂ-Pd

Suport	% pori 0—75Å	V_p	d_V	$S_{m^2/g}$	Aciditate în BA/g
Al_2O_3—K	45,0	0,620	3,18	190	0,160
Al_2O_3—P	53,0	0,370	3,13	230	0,375
Al_2O_3—E	68,1	0,44	3,34	195	0,370

Pentru determinarea căldurii de adsorbție, aparatura folosită a constat dintr-un cromatograf Carlo-Erba tip GV echipat cu detector de conductibilitate termică, avînd posibilitatea de termostatare cu o precizie de $\pm$ 0,5°C. Coloana confecționată din oțel inoxidabil a avut lungimea de 1 m și diametrul interior de 4 mm. Granulația adsorbantului a fost între 0,125 și 0,315 mm. Drept gaz purtător s-au folosit heliul și hidrogenul, cu un debit între 30 și 50 ml/min.

Presiunea la intrarea în coloană a fost măsurată cu un manometru cu mercur, cu o precizie de citire de $\pm$ 0,5 mm col. Hg.

La ieșirea din coloană, presiunea a fost cea barometrică măsurată în cameră. Debitul gazului purtător a fost măsurat cu un debitmetru cu bulă cu săpun la temperatura camerei (23°C). Volumul probei de gaz introdus în coloană a fost de 3μl. Domeniul de temperaturi în care s-au făcut determinările au fost

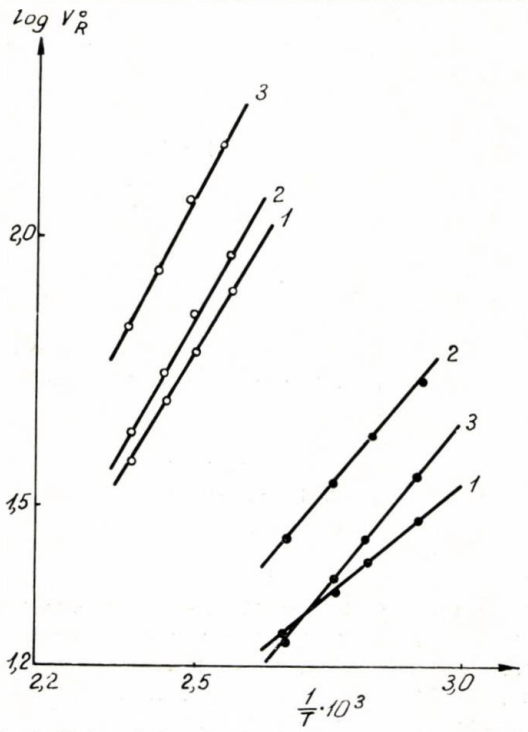


Fig. 1. Volumul de retenție al etilenei și acetilenei (He gaz purtător) pentru diverși adsorbanți, în funcție de temperatură:
1 — Al_2O_3 — K; *2* — Al_2O_3 — P; *3* — Al_2O_3 — E; o-acetilenă; ● — etilenă.

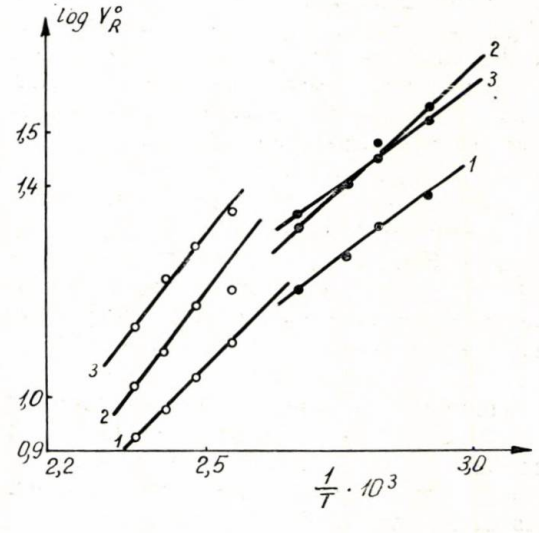


Fig. 2. Volumul de retenție al etilenei și acetilenei (H_2 gaz purtător) pentru diverși adsorbanți, în funcție de temperatură:
1 — Al_2O_3 — K; *2* — Al_2O_3 — P; *3* — Al_2O_3 — E; o — acetilenă; ● — etilenă.

de 70—100°C pentru etilenă și 120—150°C pentru acetilenă. Volumele de retenție corectate au fost determinate din 10 în 10°C în intervalul amintit, luîndu-se media a trei determinări pentru fiecare temperatură.

După montarea coloanei în cromatograf, adsorbantul a fost activat la temperatura de 250°C, timp de 2 ore, în curent de gaz purtător (He, H_2), la un debit de circa 50 ml/min. Condițiile de lucru au fost astfel alese, încît maximul cromatografic corespunzător etilenei și acetilenei să aibă o cît mai bună simetrie.

Valorile căldurilor de adsorbție calculate prin metoda grafică din curbele $\ln V_R^0 - 1/T$ sînt obținute din graficele și din figurile 1 și 2, și sînt date în tabela 2.

Tabela 2

CĂLDURILE DE ADSORBȚIE PE DIVERȘI ADSORBANȚI PENTRU ACETILENĂ ȘI ETILENĂ ÎN CURENT DE HELIU ȘI HIDROGEN, kcal/mol

Adsorbant	$Q_{C_2H_2}$		$Q_{C_2H_4}$	
	He	H_2	He	H_2
Al_2O_3—K	7,21	4,2	4,42	3,42
Al_2O_3—P	8,45	5,39	5,53	4,20
Al_2O_3—E	8,96	5,93	5,54	4,29

S-a încercat o corelare între căldura de adsorbție și activitatea catalizatorilor preparați, utilizînd ca suport aluminele studiate.

Pentru aceasta s-au preparat catalizatorii de alumină — Pd, în condiții absolut identice prin metoda impregnării. Conținutul de Pd a fost de 0,04%.

Reacția de hidrogenare s-a efectuat într-un microreactor la 150°C, cu 1 cm^3 catalizator, a cărui granulație a fost identică cu cea a aluminelor folosite la determinarea căldurii de adsorbție. Microreactorul a fost cuplat la un cromatograf. Amestecul reactant a fost compus din hidrogen și acetilenă în raport volumar de 3:1, iar viteza volumară a fost de 12 000. Analiza produselor de reacție a fost efectuată cromatografic pe o coloană cu cromosorb și 25% aqualan de 12 m lungime și 4 mm diametrul interior, la detector cu flacără de ionizare. Detecția s-a făcut pînă la 1 p.p.m. Au fost puși în evidență compușii C_1—C_4 individual, cu excepția grupului butadienă 1-butenă care eluează împreună.

Rezultate și discuții

Din compararea datelor din tabelele 2 și 3 reiese următoarea observație: catalizatorii preparați cu alumine E și P au o selectivitate și o conversie foarte bune, similare cu cele obținute cu alumină Pechiney. O diferență mai netă în selectivitate, cît și în acetilenă netransformată la 100 g catalizator se observă pe catalizatorul cu alumină alcalină, pe care s-au găsit călduri de adsorbție mai mici.

Tabela 3

ACTIVITATEA CATALIZATORILOR ALUMINA-Pd PREPARAȚI CU ALUMINELE DIN TABELA 1

Catalizator	% C_2H_2 netransformat	C_2H_2 cm^3 netransformat/h, 100 g catalizator	C_4, %	Conversie	Selectivitate
Al_2O_3-K-Pd	0,649	2 400	5,7	99,35	91,8
Al_2O_3-P-Pd	0,1835	703	4,5	99,81	93,9
Al_2O_3-E-Pd	0,1448	520	4,8	99,85	92,8

Se poate, remarca, faptul că există o diferență între căldura de adsorbție a acetilenei și etilenei în curent de heliu și hidrogen. Căldura de adsorbție a acetilenei și etilenei în hidrogen este inferioară aceleia determinată în mediu inert de heliu, ceea ce ne face să presupunem că în mediu inert se adsoarbe exclusiv acetilena și etilena, în timp ce în mediu de hidrogen se adsorb ambele componente, preferențial însă acetilena și etilena. Arita și colaboratorii obțin de asemenea o diferență între căldura de adsorbție a etilenei în curent de heliu și hidrogen pe alumină [9].

Concluzii

1. Căldura de adsorbție determinată cromatografic poate fi realizată în condiții identice sau mult apropiate de cele catalitice.

2. Valoarea căldurii de adsorbție în cazul metodei cromatografice este în funcție și de natura gazului purtător care prin interacția lui cu adsorbantul, poate împiedica parțial adsorbția componentului studiat.

3. Între proprietățile de adsorbție ale suportului și activitatea catalizatorului există o relație directă, care, probabil ar fi mai pronunțată o dată cu scăderea conținutului de Pd din catalizator. De acest aspect al problemei însă autorii se vor ocupa într-un studiu viitor.

Bibliografie

1. Kobayashi, R., Chappelear, P. S. și Dean, S. H. A. În: Ind. Eng. Chem. **59**, nr. 10, 1967, p. 63.
2. Giddings, J. C. și Malik, K. L. În: Ind. Ing. Chem. **59**, nr. 4, 1967, p. 18.
3. Kuge, Y. și Yoshikava, Y. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, nr. 6, 1965, p. 948.
4. Roghinski, S. Z. și Rozenthal ,A. L. În: Kinetika i Kataliz, **1**, nr. 5, 1964, p. 104.
5. Roghinski, S. Z. și Rozenthal, A. L. În: D.A.N., U.R.S.S. **146** nr. 1, 1962, p. 152.
6. Phillips, G. S. G. și Hart Davis, A. J. În: J. Gas Chromatography, nr **5**, 1967.
7. Green, S. A. și Pust, H. În: J. Phys. Chem. **62**, 1958, p. 557.
8. Littlewood, A. B., Philips, G. S. G. și Price, D. T. În: J. Chem. Soc. 1955, p. 1 480.
9. Arita, K., Kuge, Y. și Yoshikava, Y. În: Bull. Chem. Soc. Japan., **38**, nr. 4, 1965, p. 632.
10. Kubasov, A. A., Smirnova, I. V. și Topcieva, K. A. În: Kinetika i Kataliz, **5**, nr 3, 1964, p. 520.

◇ ◇ ◇

V. Iancu şi P. Fitori

Influenţa suportului asupra activităţii catalitice a catalizatorilor de pentoxid de vanadiu la oxidarea bioxidului de sulf

Din unele cercetări făcute asupra catalizatorilor pentru oxidarea bioxidului de sulf, rezultă că suportul pe bază de SiO_2, în amestec cu V_2O_5, în lipsa metalelor alcaline, nu conduce la creşterea activităţii catalitice [1]. Compararea activităţii catalitice a catalizatorilor preparaţi din V_2O_5 activat cu sulfaţii metalelor alcaline, fără suport de SiO_2, cu catalizatorii pe suport de SiO_2, pune în evidenţă rolul suportului, mai ales în domeniul temperaturilor joase (sub 490°C) [1]. Cu privire la rolul suportului, în literatura de specialitate apar mai multe teorii ; astfel, după K i j o u r a [2], rolul suportului se rezumă la creşterea dispersiei V_2O_5; F r a z e r şi K i r p a t r i c k [3] susţin ipoteza formării unui compus cristalin intermediar cu participarea SiO_2, iar B o r e s k o v [1] arată că rolul SiO_2 este nu numai de a crea o suprafaţă suficient de dezvoltată pentru componentul activ, ci şi de stabilizare a sulfovanadaţilor, cărora le atribuie o activitate mărită.

În cele ce urmează se va prezenta variaţia activităţii catalitice a catalizatorilor de pentoxid de vanadiu, utilizaţi la oxidarea bioxidului de sulf, în funcţie de suportul folosit.

Pentru aceasta s-au folosit ca suporţi diferite materiale, şi anume:

a) silicagel cu un conţinut în SiO_2 de minimum 98%;

b) kiesselgur White de provenienţă engleză;

c) kiesselgur natural tip B, de la Filia Baraolt (R.S.R.).

Kiesselgurul de la Filia Baraolt este o materie primă naturală, care nu a suferit nici un tratament chimic din partea furnizorului, spre deosebire de kieselgurul White de provenienţă engleză, care anterior folosirii ca suport pentru catalizatorul de V_2O_5 a fost supus diferitelor tratamente.

Toate materialele indicate au fost utilizate ca suporţi, atît activaţi, cît şi neactivaţi.

Activarea s-a făcut prin tratarea lor cu acid sulfuric (50%) sau cu acid sulfuric şi acid fosforic. Tratarea cu acizii amintiţi s-a făcut sub agitare, la o temperatură de 80—90°C, timp de 5—6 ore.

Prepararea probelor de catalizatori

Suportul netratat sau tratat cu acizi în modul arătat, dacă a fost cazul, s-a adus la un *p*H=4,0—4,5, cu o soluţie amoniacală de 25%. Peste suportul astfel obţinut s-a turnat o soluţie de vanadit de potasiu obţinută din reacţia sulfatului de vanadil cu o soluţie de hidroxid de potasiu. După omogenizare s-a adăugat o cantitate de sulfat de vanadil, şi apoi amestecul a fost adus la un *p*H = 8,0—8,5. Masa catalitică preparată aşa cum s-a arătat [5], după ce a fost adusă prin evaporare, la o umiditate convenabilă, a fost fasonată, uscată şi calcinată.

Prin procedeul prezentat au fost preparate un număr de nouă probe de catalizatori, cuprinse în tabela 1.

Tabela 1

Nr. probei	Suportul folosit	Proveniența suportului	Agentul de activare
1.	Silicagel	ICECHIM-Bucureşti	—
2.	Silicagel	ICECHIM-Bucureşti	acid sulfuric
3.	Silicagel	ICECHIM-Bucureşti	acid sulfuric + acid fosforic
4.	Kieselgur White	Anglia	—
5.	Kieselgur tip B	Filia Baraolt-R.S.R.	—
6.	Kieselgur White	Anglia	acid sulfuric
7.	Kieselgur tip B	Filia Baraolt-R.S.R	acid sulfuric
8.	Kieselgur White	Anglia	acid sulfuric + acid fosforic
9.	Kieselgur tip B	Filia Baraolt-R.S.R.	acid sulfuric + acid fosforic

Probele arătate au fost supuse la următoarele determinări: suprafaţa specifică, raze X şi activitate catalitică. Aceste lucrări au fost efectuate cu aparatura şi în condiţii indicate într-o lucrare anterioară [4].

Determinarea gradului de conversie a SO_2 s-a efectuat la temperaturi şi viteze volumetrice diferite; între 440 şi 550°C, respectiv 5000—10 000 l/l catalizator · h, timpul de contact fiind între 0,3 şi 0,7 s.

Rezultatele obţinute

Din măsurătorile efectuate s-au calculat constantele de viteză pentru probele 1—9. Valorile obţinute sînt prezentate în tabela 2 şi diagrama 1.

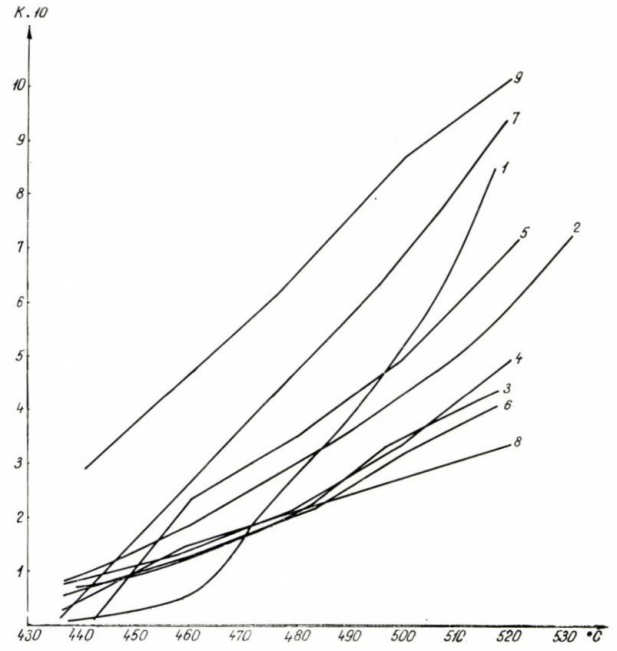


Fig. 1:
1, *2*, *3* — suport silicagel ; *4*, *6*, *8* — suport White ; *5*, *7*, *9* — suport *B*.

Suprafețele specifice ale probelor au fost determinate înainte ca ele să fie folosite pentru oxidarea bioxidului de sulf și după ce au fost folosite la conversia SO_2. Tabela 3 cuprinde valorile obținute.

Analizele röntgenografice au fost efectuate, atît înainte, cît și după utilizarea probelor la procesul de oxidare catalitică a bioxidului de sulf.

În urma examinării rontgenogramelor probelor care nu au fost folosite la procesul de oxidare, s-au observat următoarele:

— În probele nr. 1 și 6 predomină α-cristobalitul și K_2SO_4. Ambele faze sînt bine cristalizate. Conținutul în substanță amorfă este redus.

— La proba nr. 2 fazele cristaline sînt aceleași ca și la probele nr. 1 și 6, dar cantitatea de substanță amorfă este mai mare.

— La proba nr. 5 predomină β-cristobalitul și K_2SO_4. Partea amorfă este în cantitate mai mare.

— Proba nr. 3 prezintă aceleași faze cristaline ca și proba nr. 5, dar faza amorfă este în cantitate și mai mare.

La probele folosite în procesele de oxidare a bioxidului de sulf, fazele cristaline prezintă cristalite mai mici decît ale probelor nefolosite și distanțele interplanare sînt ușor mărite.

Tabela 2

Nr. probei	Viteza volumetrică l/l cat. h.	10 215	8 600	7 525	6 450	5 375
	Timp de contact, s	0,35	0,42	0,48	0,56	0,67
1	*T*	517	500	478	461	437
	X	49,84	42,80	32,76	15,13	6,85
	K	0,85	0,52	0,26	0,06	0,01
2	*T*	532	504	477	457	437
	X	45,0	39,62	33,87	27,39	20,97
	K	0,73	0,45	0,28	0,15	0,08
3	*T*	518	497	483	460	441
	X	35,29	34,00	31,68	26,04	20,00
	K	0,44	0,33	0,25	0,14	0,07
4	*T*	520	500	479	457	437
	X	36,15	34,27	32.92	24,65	21,22
	K	0,50	0,34	0,27	0,13	0,08
5	*T*	521	498	480	461	442
	X	45,13	41,99	37,98	34,64	24,39
	K	0,71	0,49	0,35	0,24	0,10
6	*T*	517	500	484	459	439
	X	33,60	32,76	29,81	24,64	18,00
	K	0,40	0,32	0,22	0,13	0,06
7	*T*	520	503	483	461	439
	X	52,28	51,04	45,98	36,69	20,30
	K	0,95	0,73	0,50	0,27	0,08
8	*T*	521	498	481	460	439
	X	30,43	30,09	29,57	29,26	20,22
	K	0,34	0,27	0,22	0,15	0,07
9	*T*	520	499	478	461	441
	X	58,46	55,52	53,39	46,69	43,05
	K	1,20	0,86	0,63	0,48	0,30

X — gradul de conversie, %.
K — constanta de viteză a reacției.
T — temperatura, °C.

Discuții și concluzii

Din analiza variației constantei de viteză a reacției, a catalizatorilor preparați pe suporți diferiți, conform tabelei 1, se poate vedea că natura suportului are un rol important asupra activității catalitice a catalizatorului.

Astfel, catalizatorul reprezentat de proba 9 favorizează creșterea constantelor de viteză în întregu

Tabela 3

Nr. probei		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Suprafața specifică a catalizatorului m^2/g	înainte de conversie	6,22	4,85	2,27	6,77	10,16	8,75	7,64	5,88	9,48
	după conversie	4,46	4,77	3,37	7,94	8,82	8,32	6,23	—	8,01

domeniu de temperatură la care au avut loc experimentările, avînd valorile cele mai ridicate (diagrama 1 și tabela 2).

După cum se vede și din tabela 1, suportul folosit este kieselgur de la Filia Baraolt.

Constantele de viteză ale catalizatorilor preparați în aceleași condiții, pe suport de silicagel (proba 3) și pe suport de kieselgur White (Anglia), proba 8, au valori cu mult mai mici decît în cazul precedent (diagrama 1 și tabela 2).

Tratarea suportului cu acid sulfuric sau cu acid sulfuric + acid fosforic se constată că are efecte diferite, în funcție de natura suportului. Astfel, în cazul folosirii ca suport a silicagelului și a kieselgurului White, tratamentul chimic aplicat înrăutățește activitatea catalitică a catalizatorilor (diagrama 1 și tabela 2), iar în cazul suportului de kieselgur de la Filia Baraolt, tratamentul chimic favorizează activitatea catalitică a catalizatorilor (diagrama 1, tabela 2).

Suprafața specifică și structura catalizatorilor diferă de la catalizator la catalizator, după suportul folosit. Acest lucru reiese, într-o oarecare măsură și din valorile diferite ale suprafeței specifice a catalizatorilor, de exemplu probele 1, 6 și 5 și din analizele röntgenografice.

Din cele redate rezultă că activitatea catalitică cea mai mare se obține cu catalizatorul preparat cu suport din kieselgur de la Filia Baraolt. Efectul tratamentului chimic al suportului asupra activității catalitice a catalizatorului este diferit, aceasta depinzînd de natura suportului.

Bibliografie

1. Borescov, G. K., Kataliz v proizvodstve sernoi kisloty. Goshimizdat, Moscova, 1954.
2. Kijoura, În: J. Soc. Chem. Ind. Japan, **42**, 274 V, 377 V, 1939.
3. Frazer Kirkpatrick În: J. Am. Chem. Soc., **62**, 1940, p. 1959.
4. Iancu, Fitori P.: Contribuții la studiul dependenței eficienței catalitice de modul de preparare a masei active a catalizatorilor pentru oxidarea SO_2 (în curs de publicare).
5. Iancu, V., Stănescu, L. și Fitori, P. Brevet R. S. R. 54062 mai 17, 1967.
6. Jdanov, Kiselev, Despre structura chimică a suprafeței cuarțului, și silicagelului și hidraților lor. În: J. fiz. Him, **31**, nr. 10, 1957, p. 2213–2222.
7. Soloviev, Kumna, În: Khim. i Khim. Tekhnol. **7**, nr. 2, 1964, p. 252–256.
8. Dzisiak, Boreskov, Kasatkina etc. În: Kinetica i Kataliz. **2**, nr. 5, 1961 p. 727–731.
9. Kiselev, Nikitin, În: Kinetika i Kataliz. **4**, nr. 4, 1963, p. 648–651.

A 3-A CONFERINȚĂ NAȚIONALĂ DE CHIMIE ANALITICĂ

BRAȘOV — ROMÂNIA

22—26 septembrie 1971

Secția de chimie a Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din România (C.N.I.T.) organizează a 3-a Conferință națională de chimie analitică la Brașov, între 22 și 26 septembrie 1971, cu următoarele secții:

1. *Metode electrometrice*
2. *Metode optice*
3. *Metode de separare*

Sînt prezentate, de asemenea, comunicări în ședințe plenare.

Pentru prezentarea lucrărilor se acordă 15 minute.

Limbile oficiale ale conferinței sînt: engleză, franceză, germană, rusă și română.

Informații suplimentare se pot obține de la secretariatul comitetului de organizare:

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR

Dr. C. Luca,

A 3-a Conferință națională de chimie analitică

Calea Victoriei 118

București, ROMÂNIA

Telef. 15.03.97

C. A. Mina, Jenica Radu şi Ecaterina Bălăşescu

CONTRIBUŢII ASUPRA FORMĂRII ŞI SOLUBILIZĂRII UNOR ALUMINAŢI DE CALCIU

Urmărindu-se obţinerea cu predilecţie a unor aluminaţi de calciu solubili, prin sinterizarea argilei cu calcar, în vederea extracţiei aluminei din argilă, s-a constatat că, în condiţii similare ca acelea caracteristice fabricaţiei cimentului, se pot obţine aceşti aluminaţi.

Singurii aluminaţi solubili în apă sînt: $CaO \cdot Al_2O_3$ şi $12CaO \cdot 7Al_2O_3$; aluminatul $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ s-a dovedit că este o formă metastabilă a aluminatului $12CaO \cdot 7Al_2O_3$[1].

Sinteza integrală a aluminatului $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ din $CaCO_3$ şi Al_2O_3, aşa cum reiese din lucrările lui Jeeveratnam [2], este o operaţie laborioasă, realizată prin calcinarea la temperatura de 1 390°C, pe o durată de mai multe zile.

Pentru verificarea posibilităţilor de formarea acestui compus, în condiţii similare cu acelea realizate în cuptoarele rotative de fabricare a cimentului, în care materialul este calcinat la circa 1350°C, pe o perioadă de 15—30 min, s-au executat în laborator o serie de lucrări ce fac obiectul prezentului studiu.

Materii prime şi reactivi

Alumina are compoziţia: 55,34% Al_2O_3; 0,8% Fe_2O_3; 43,86% P.C.

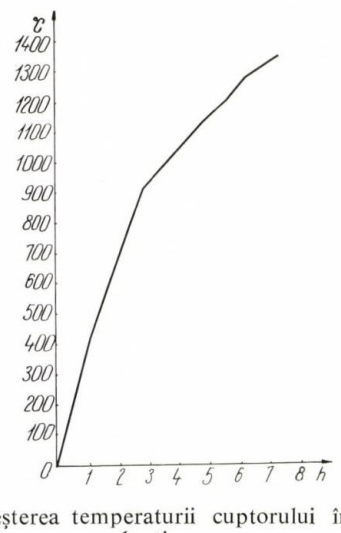


Fig. 1. Creşterea temperaturii cuptorului în funcţie de timp.

Calcarul are compoziţia: 95,0% $CaCO_3$; 0,3% Fe_2O_3; 1,0% Al_2O_3; 3,73% SiO_2.

Granulaţia ambelor materiale a fost $< 0{,}06$ mm.

Soluţia de extracţie: 20g Na_2CO_3 + 4 g NaOH în 100 ml apă. S-a utilizat un exces cu 25% mai mare decît este necesar stoichiometric.

Utilaje

Cuptor cu bare de silitră Siemens Plania tip KO14 cu termoelement Pt. Rh—Pt. Plită electrică de încălzire cu agitare, acţionată magnetic.

Metoda de lucru

Cantităţile de Al_2O_3 şi $CaCO_3$ în raportul molar al compuşilor $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA), $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$), $3CaO.Al_2O_3$ (C_3A) s-au omogenizat într-o moară cu bile timp de o oră. Prin umectare cu apă, amestecul s-a peletizat sub forma unor sfere cu $\varnothing = 10$—15 mm, care s-au uscat la 105°C timp de 4 ore şi apoi s-au introdus împreună în cuptor, fiecare probă într-un creuzet separat.

Diagrama de creştere a temperaturii în cuptor este indicată în figura 1, respectiv între 20 şi 1 300°C temperatura creşte cu o medie de 3—4°C/min. După atingerea temperaturii de 1 300°C, s-a menţinut la această temperatură timp de 30 min. Viteza de răcire a fost de circa 10—20°C/min. Materialul a fost supus apoi măcinării la granulaţia de 0,06 mm şi extras la temperatura de 80°C, pe o durată de 15 min, cu o soluţie de Na_2CO_3 + NaOH, într-un raport solid/lichid = 1/5—1/10, pe plita electrică sub continuă agitare.

Soluţia extrasă s-a filtrat într-un balon cotat şi s-a spălat cu apă fierbinte şi apoi pe o cotă-parte s-a determinat alumina.

Paralel, s-a analizat şi s-a determinat compoziţia chimică a sinterului obţinut. Analiza chimică a celor trei sintere a fost:

	CA	$C_{12}A_7$	C_3A
CaO, %	34,5	48,0	54,1
Al_2O_3, %	59,8	48,6	40,5
SiO_2, %	2,5	2,7	4,7
Fe_2O_3, %	0,8	0,9	0,9

Analiza roentgenografică pentru proba CA indică prezența următorilor compuși:

— preponderent CA prin liniile: 2.179; 2.307; 2.466; 2.547; 2.964; 2.995
— o mică cantitate CA_2 prin liniile: 1.8091; 2.6916; 3.5309.
— o mică cantitate $C_{12}A_7$ prin linia: 2.6204.
— o mică cantitate CS prin linia: 3.86306.

Proba $C_{12}A_7$ prezintă următoarele caracteristici:

— preponderent $C_{12}A_7$ prin liniile: 1.2955; 1.6091; 1.6681; 2.1892; 2.4661.
— o mică cantitate CA prin liniile: 1.9582; 2.2097.
— o mică cantitate CS prin linia: 3.835.

Proba C_3A prezintă următoarele caracteristici:

— preponderent C_3A prin liniile: 1.5594; 1.9187; 2.7120.

Din analizele chimice și din rezultatele obținute din determinările roentgenografice, se pot aprecia următoarele conținuturi potențiale ale celor mai importante componente, exemplificate în tabelele 1, 2 și 3.

Alte experimentări s-au efectuat prin extracție cu apă, urmărindu-se stabilirea cantităților de aluminați de calciu ce trec în soluție (tabela 4).

Datele cuprinse în tabela 4 cu privire la solubilitate au o valoare aproximativă datorită precipitării $Al(OH)_3$ chiar în timpul recoltării și prelucrării probelor. Solubilitatea probei C_3A se explică prin conținutul de $12CaO.7Al_2O_3$ în această probă.

Se constată că raportul CaO/Al_2O_3 pentru soluțiile obținute prin dizolvarea probelor CA și $C_{12}A_7$ este cuprins în limitele 1,05—1,13, iar pentru proba C_3A este 1,24. Valoarea mai ridicată la această probă

Tabela 1

PROBA CA

Analiza chimică, %	SiO_2 2,48	Al_2O_3 59,8	CaO 34,5	Fe_2O_3 0,8	Greutate molară	Conținut, %	Conținut Al_2O_3 din total	Observații
Echivalent molar	0,041	0,597	0,616	0,005				Extracția cu soluție
$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	—	0,005	0,020	0,005	485	2,4	1	$Na_2CO_3 + NaOH$
$CaO.SiO_2$	0,041	—	0,041	—	116	5,7	—	indică 83% Al_2O_3
$CaO.Al_2O_3$	—	0,500	0,500	—	158	79,0	84	solubil.
$CaO.2Al_2O_3$	—	0,092	0,045	—	260	12,0	15	

Tabela 2

PROBA $C_{12}A_7$

Analiza chimică, %	SiO_2 2,7	Al_2O_3 45,6	CaO 48,0	Fe_2O_3 0,9	Greutate molară	Conținut, %	Conținut Al_2O_3 total	Observații
Echivalent molar	0,045	0,476	0,846	0,005				Extracția cu soluție
$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	—	0,005	0,020	0,005	485	2,9	1,3	$Na_2CO_3 + NaOH$
$CaO.SiO_2$	0,045	—	0,045	—	116	5,2	—	indică 98% Al_2O_3
$12CaO.7Al_2O_3$	—	0,450	0,769	—	1386	88,0	94,0	solubil
$CaO.Al_2O_3$	—	0,020	0,020	—	158	3,3	4,2	

Tabela 3

PROBA C_3A

Analiza chimică, %	SiO_2, 4,65	Al_2O_3, 48,5	CaO, 54,6	Fe_2O_3, 0,9	Greutate molară	Conținut, %	Conținut Al_2O_3 din total	Observații
Echivalent molar	0,078	0,397	0,97	0,005				Extracția cu soluție
$CaO.SiO_2$	0,078	—	0,078	—	110	8,7		$Na_2CO_3 + NaOH$
$12CaO.7Al_2O_3$	—	0,23	0,393	—	1386	45,3	59	indică 65%
$3CaO.Al_2O_3$	—	0,165	0,495	—	270	44,5	41	Al_2O_3 solubil
$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	—	0,005	0,20	—	485	2,4		

Tabela 4

SOLUBILITĂȚILE PROBELOR DE SINTER

	CA	$C_{12}A_7$	C_3A
g Al_2O_3 în 100 g apă	0,136—0,153	0,146—0,153	0,094
g CaO în 100 g apă	0,082	0,084—0,098	0,064

a raportului amintit se datorește, probabil, existenței în probă a unor mici cantități de CaO liber.

Interpretarea rezultatelor

Formarea cu predilecție a aluminaților solubili de tipul indicat este determinată de raportul molar în care sînt puși componenții să reacționeze, precum și de energia liberă ΔG a compușilor, care determină stabilitatea acestor compuși. Astfel, valorile energiilor libere în sistemul $CaCO_3$—Al_2O_3 la 1 400°K (circa 1 100°C) sînt [3]:

$$12CaCO_3 + 7Al_2O_3 \rightarrow 12CaO.7Al_2O_3 — 298\ 483\ cal/mol$$

$$3CaCO_3 + Al_2O_3 \rightarrow 3CaO.Al_2O_3 — 54\ 868\ cal/mol$$

$$CaCO_2 + 2Al_2O_3 \rightarrow CaO.2Al_2O_3 — 48\ 925\ cal/mol$$

$$CaCO_3 + Al_2O_3 \rightarrow CaO.Al_2O_3 — 30\ 522\ cal/mol$$

Din cele expuse se constată că compusul $CaO.Al_2O_3$ este cel mai puțin stabil; mai stabil este $CaO.2Al_2O_3$, insolubil, identificat în proba CA în proporție de 15%. Compusul $12CaO.7Al_2O_3$ are stabilitatea cea mai bună, deci cel mai ușor de obținut.

Urmărindu-se formarea $CaO.Al_2O_3$, în intenția de a utiliza un dozaj mai economic, respectiv o cantitate mai mică de $CaCO_3$ (raportul $CaCO_3/Al_2O_3 = 1$, în loc de $12/7 = 1{,}71$), datorită instabilității acestui compus este foarte probabil că obținerea lui se va face cu greutate, și formarea concomitentă a celorlați compuși mai stabili, dar insolubili, va avea drept urmare micșorarea randamentului de extracție a aluminei.

Aceste constatări s-au verificat cu o argilă, obținîndu-se, în cazul dozajului $CaCO_3/Al_2O_3 = 1{,}71$, o extracție într-o soluție de Na_2CO_3 și NaOH cu un randament de circa 95%, față de 43% obținut în aceleași condiții, însă cu un dozaj al sinterului în raportul $CaCO_3/Al_2O_3 = 1$.

Datele aproximative cu privire la solubilitatea aluminaților în apă explică calea prin care, în prezența soluției de Na_2CO_3, se produc $CaCO_3$ și NaO_2Al și creează condiții pentru trecerea în soluție a unor cantități noi de $12CaO.7Al_2O_3$.

Concluzii

Urmărindu-se obținerea unor aluminați solubili de calciu prin sinterizarea unui amestec de argilă și $CaCO_3$, este de preferat a se doza cu o cantitate de $CaCO_3$ corespunzătoare raportului $CaCO_3/Al_2O_3 = 1{,}71$, care asigură formarea aluminatului solubil $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, cu mai multă stabilitate decît $CaO \cdot Al_2O_3$.

Obținerea acestui aluminat se poate efectua prin sinterizarea la 1 300°C, timp de 30 min, cu o viteză de încălzire de 3—4°C/min.

Aluminații $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ și $CaO \cdot Al_2O_3$ sînt solubili în apă și soluția lor reacționează cu Na_2CO_3, formînd $CaCO_3$ și NaO_2Al.

Bibliografie

1. Nurse, R. W., Welch, J. H. și Majumder, A. J. The 12 $CaO \cdot 7Al_2O_3$ Phase in the $CaO.\ Al_2O_3$ System. În: Trans. Brit. Ceram. Soc. **64**, nr. 6, iun. 1965, p. 323—332.
2. Jeeveratnam, J., Dent, L. S. Glosser și Glosser, F. P. Structure of $12CaO.\ 7Al_2O_3$. În: Nature **194**, nr. 4830, mai, 1962, p. 85.
3. Mchedlov-Petrosyan, O. P. Thermodynamik der Silykate. VEB Verlag Berlin, 1966.

T. D. Ionescu şi Gherghina Tudorache

RECUPERAREA MERCURULUI DIN APELE REZIDUALE PRIN SCHIMB IONIC

În tehnica modernă, mercurul are multiple aplicaţii, ceea ce face ca cerinţele pentru acest metal, să crească continuu. Mercurul este, însă, foarte toxic, în anumite doze putînd provoca accidente grave şi chiar moartea. De aceea, este necesar ca în unităţile în care se lucrează cu mercur să se prevadă posibilităţi pentru reducerea pierderilor şi pentru recuperarea acestui metal din deşeurile industriale.

În apele reziduale care provin din diferite procese tehnologice în care se utilizează mercurul, sau în care se produc compuşi cu mercur, acesta se poate găsi atît sub formă de combinaţii anorganice, cît şi sub formă de combinaţii organice, în general poluanţi toxici. Rezultă importanţa deosebită pe care o prezintă problema îndepărtării combinaţiilor mercurului din apele reziduale, înainte de deversarea lor în reţeaua de canalizare sau în apele curgătoare [1—4].

În această lucrare, s-a studiat posibilitatea recuperării mercurului din apele reziduale, în care se găseşte sub formă de compuşi anorganici, cu ajutorul răşinilor schimbătoare de cationi puternic acide şi slab acide, în forma -H şi în forma -Ca, comparativ cu un cationit anorganic silicios, foarte ieftin, deoarece se poate obţine dintr-un deşeu industrial, şi anume din zgure metalurgice [5].

Caracteristicile ioniţilor cu care s-a lucrat sînt trecute în tabela 1.

Din fiecare sort de cationit s-au luat cîte 20 ml în stare gonflată şi s-au introdus în coloane de sticlă cu diametrul de 1,5 cm şi cu înălţimea de 40 cm. Prin filtrul cationic format, s-a trecut soluţie de HCl 5%, pentru a aduce ioniţii în forma -H.

Consumul de acid clorhidric regenerant a fost de 4—5 volume soluţie acidă 5% la un volum cationit. Urmele de acid rămase în spaţiile interstiţiale ale ionitului, s-au îndepărtat prin spălare cu apă deionizată, pînă la reacţie neutră. Prin coloanele astfel pregătite, s-a trecut o soluţie apoasă cu un conţinut de 10 mg Hg^{2+}/l şi cu un pH — 5,5. Debitul de curgere prin coloane, a fost de 3 ml/min. Efluenţii s-au colectat în fracţiuni de 100 ml, în care s-a determinat cantitativ mercurul. Trecerea soluţiei prin coloane s-a întrerupt după separarea a 35 de fracţiuni, care au fost analizate, calculîndu-se gradul de reţinere a ionilor Hg^{2+}. Datele obţinute sînt prezentate în tabela 2.

Tabela 2

REŢINEREA MERCURULUI PE CATIONIŢI ÎN FORMA -H

$$2H - R + Hg^{2+} = HgR_2 + 2H^+$$

Denumirea cationitului	mg Hg^{2+} în afluent	mg Hg^{2+} în efluent	mg Hg^{2+} reţinut/20 ml cationit	Gradul de reţinere, %
Kastel C_{300}	35	0,56	34,44	98,42
Vionit CS_2	35	0,72	34,28	97,91
Kastel C_{100}	35	32,73	2,27	6,48
Vionit CC_1	35	34,45	1,55	4,42
Cationit silicios	35	31,98	3,02	8,62

În forma -H, cele mai bune rezultate s-au obţinut cu răşinile cationice puternic acide, cu grupe ionogene —SO_3H.

Cationiţii slab acizi, cu grupe ionogene fie carboxilice, fie hidroxilice, care disociază la pH > 7, prezintă capacităţi de reţinere a mercurului mult mai mici.

În unele ape reziduale, ca, de exemplu, cele provenite de la fabricile de acetaldehidă, în care se utilizează sărurile mercurice drept catalizator, mercurul se găseşte alături de cantităţi mari de calciu, provenind de la neutralizarea acestor ape cu lapte de var.

S-a urmărit reţinerea mercurului pe cationiţi în forma -Ca, pentru a se elimina posibilitatea reţinerii concomitente şi a altor cationi din apa reziduală. Cationiţii slab acizi s-au trecut în forma -Ca, prin tratare cu soluţie de $CaCl_2$ 0,1%, alcalinizată cu hidroxid de amoniu pînă la pH = 8,0—8,5. Cei puternic acizi s-au tratat cu soluţie de $CaCl_2$ 0,1%.

Tabela 1

CARACTERISTICILE CATIONIŢILOR

Denumirea cationiţilor	Grupa activă	Materialul de bază	Capacitatea de schimb utilă m echiv/ml	Ţara producătoare
Kastel C_{300}	—SO_3H	răşină polistirenică	1,7	Italia
Vionit CS_2	—SO_3H	răşină polistirenică	1,5	România
Kastel C_{100}	—COOH	răşină poliacrilică	1,4	Italia
Vionit CC_1	—COOH	răşină poliacrilică	2	România
Cationit silicios	—OH	zgură metalurgică	1,7	România

Din tabela 3 se constată că, folosind cationiți în forma -Ca, s-au obținut grade de reținere bune, în special, cu cationitul anorganic silicios.

S-a studiat recuperarea mercurului dintr-o apă reziduală provenită de la o fabrică de acetaldehidă, cu un conținut de 23 mg Hg^{2+}/l și 1,465 g CH_3COOH/l. În prealabil, apa a fost neutralizată cu lapte de var pînă la $pH = 7,5$, decantată, apoi trecută prin coloanele cu ioniți în forma -Ca. Efluenții s-au prins în fracțiuni de cîte 100 ml, în care s-a determinat cantitativ mercurul. S-au calculat pentru fiecare ionit capacitatea utilă de schimb, care corespunde momentului de străpungere, adică la apariția mercurului în efluent, și capacitatea totală de schimb, care corespunde momentului cînd concentrația efluentului în mercur devine egală cu aceea a apei reziduale.

Din datele prezentate se constată că, cationitul silicios, are cea mai mare capacitate de reținere a mercurului, în comparație cu rășinile cationice slab acide.

Cel de-al doilea aspect al studiului a fost acela al eluării mercurului reținut pe schimbători utilizînd acizi minerali de diferite concentrații.

Tabela 3

REȚINEREA MERCURULUI PE CATIONIȚI ÎN FORMA -Ca

$$CaR_2 + Hg^{2+} = HgR_2 + Ca^{2+}$$

Denumirea cationitului	mg Hg în afluent	mg Hg în efluent	mg Hg reținut/20 ml cationit	Gradul de reținere, %
Kastel C_{300}	25	0	25	100
Vionit CS_2	25	0	25	100
Kastel C_{100}	25	0,45	24,55	98,21
Vionit CC_1	25	0,37	24,63	98,34
Cationit silicios	25	0	25	100

Debitul la eluție a fost de 2 ml/min, iar fracțiunile colectate de 20 ml. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu acid azotic 10% și acid clorhidric 10%.

Pentru recuperarea mercurului reținut, cel mai indicat procedeu ar fi ca schimbătorul, după saturarea cu ionii mercurici, să se calcineze; vaporii de mercur se condensează prin răcire, rezultînd în final mercur metalic. Acest procedeu este avantajos din punct de vedere economic, numai atunci cînd ionitul este foarte ieftin. Cationitul anorganic silicios, obținut din zgură metalurgică (deșeu industrial aproape fără valoare) avînd un preț de cost foarte redus, este cel mai indicat pentru recuperarea mercurului din apele reziduale.

Tabela 4

ELUAREA MERCURULUI CU HNO_3 10%

Denumirea cationitului	mg Hg reținut/20 ml cationit	mg Hg eluat	Volumul de eluent, ml	Gradul de eluare, %
Kastel C_{300}	79,00	77,60	60,00	98,22
Vionit CS_2	97,20	94,80	100	97,53
Vionit CC_1	74,42	72,50	80	97,44
Kastel C_{100}	87,40	85,30	100	98,11
Cationit silicios	185	179,28	140	97,75

Tabela 5

ELUAREA MERCURULUI CU HCl 10%

Denumirea cationitului	mg Hg reținut/20 ml cationit	mg Hg eluat	Volum eluent, ml	Gradul de eluare, %
Kastel C_{300}	79	77,03	100	97,47
Vionit CS_2	97,20	93,16	120	95,84
Vionit CC_1	74,42	70,02	140	94,07
Kastel C_{100}	87,40	85,27	140	97,56
Cationit silicios	185	177,06	180	95,67

Cationitul silicios, saturat cu ioni de mercur, s-a calcinat la 400—450°C. Vaporii de mercur au fost condensați prin răcire, recuperîndu-se în cele din urmă mercurul sub formă metalică. Cationitul silicios se reutilizează cel puțin în 500 de cicluri de recuperare — regenerare.

Concluzii

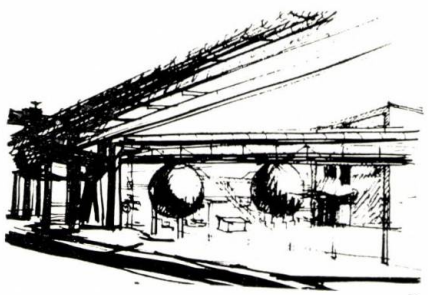
1. Prin schimb ionic se pot reține practic total ionii de mercur din apele reziduale, realizîndu-se un grad de purificare avansat al acestor ape.

2. Comparativ cu rășinile cationice, cationitul anorganic silicios obținut din zgure metalurgice prezintă deosebite avantaje în ceea ce privește reținerea mercurului din apele reziduale.

3. Mercurul reținut pe cationitul anorganic silicios se poate recupera în condiții optime, sub formă de mercur metalic.

Bibliografie

1. Ritora, I. În: Sodo to Enso, **20,** nr. 8, 1969, p. 301.
2. * * * Sostoeanie i puti uluciș ociski stocin. vod. gaz, vibrosov, v atmosferu. Sterlitamak, 1969, p. 119.
3. Itoea, S. În: Acqua ind. inquinam, **11,** nr. 5, 1969, p. 856.
4. Hiroși, H., Hilon, Eiseigaku dzassi Japan. J. Hud **23,** nr. 1, 1968 p. 154.
5. Ionescu, T. D. și Tudorache, Gh. Brevet R. S. R. 49331, 1968



Gh. Andreescu, Mioara Constantinescu, Gh. Niculescu şi G. Şturm

STUDIUL UNOR SISTEME DISPERSE LICHID — LICHID

I. Influenţa agitării asupra sistemului clorură de alil—apă

Studiul sistemelor disperse lichid—lichid a suscitat interesul multor cercetători, amestecarea de faze lichide nemiscibile fiind o operaţie frecventă în industria chimică.

Aşa cum rezultă din literatura consultată în acest domeniu, informaţiile asupra proceselor de amestecare sînt aplicabile numai la tehnici de lucru specializate sau la anumite sisteme luate în studiu, fără a se menţiona posibilitatea de generalizare a metodei de investigaţie.

Referitor la mecanismul dispersiilor, Howarth [1], Sprow [2], Chen şi Middleman [3] stabilesc metode de determinare a distribuţiei mărimii particulelor la sisteme lichid — lichid, în regim staţionar. Asupra transferului de masă în diferite condiţii de agitare, pentru aceleaşi sisteme, Goncharenko şi Gottinskaia [4] şi Kogan şi Kovalev [5], Sawietowski şi Austin [6] obţin date în scopul stabilirii unui regim raţional de agitare.

Trambouze [7] prezintă metode de calcul al reactoarelor pentru realizarea de reacţii unde intervin două faze lichide. Determinări asupra suprafeţei interfazice a emulsiilor sînt expuse în lucrarea autorilor Ianishevskii şi Pavlushenko [8], soluţii analitice ale amestecării sistemelor disperse fiind date de Curl [9].

Vermeulen ş.a. [10] au determinat suprafaţa interfacială şi diametrul mediu al particulei prin măsurători cu o celulă fotoelectrică, oferind indicii pentru eficacitatea amestecării lichidelor nemiscibile sau pentru amestecuri în sisteme gaz-lichid. În lucrarea de faţă, folosind o serie de relaţii date de Vermeulen [10], s-a stabilit dependenţa diametrului mediu al particulei de viteza şi de durata agitării, de fracţia volumară a fazei disperse, corelîndu-se adimensional datele obţinute experimental.

Partea experimentală

Faţă de informaţiile furnizate în literatura de specialitate pentru stabilirea parametrilor enunţaţi în capitolul precedent, în acest studiu s-a adoptat o tehnică de lucru mult simplificată, care constă, în principiu, în măsurarea la microscop a dimensiunii particulelor dintr-o emulsie, obţinută la diverse turaţii şi la timpi de agitare diferiţi. Studiul s-a efectuat pe sistemul clorură de alil — apă, în absenţa vreunei reacţii chimice şi în ipoteza că fenomenul de coalescenţă nu are loc. Această ipoteză este justificată de faptul că s-a lucrat cu fracţii volumare mici ale fazei disperse, ceea ce s-a confirmat, de altfel, experimental.

Variabilele fizice care influenţează distribuţia mărimii particulelor emulsiei sînt:

a. Proprietăţile fizice ale componentelor sistemului — redate în tabela 1.

b. Fracţia volumară a fazei disperse ($\varnothing$), care se defineşte ca fiind raportul dintre volumul de fază dispersă şi volumul total al emulsiei:

$$\varnothing = \frac{V_d}{V_d + V_c}.$$

În cazul studiat de autori, $\varnothing = 0{,}033$ ceea ce corespunde unui raport molar clorură de alil/HOCl = = 1,1 (HOCl soluţie 2%).

c. Viteza agitatorului. În experienţele efectuate, turaţiile au variat între 580 şi 1 100 rot./min, în treptele: 580, 640, 760, 850, 950, 1 080 şi 1 100 rot./min.

d. Elementele geometrice ale echipamentului de agitare (fig. 1) au fost următoarele:

$D_{vas} = 130$ mm; $L = 60$ mm
$H_{vas} = 280$ mm; $H_{lichid} = 150$ mm
$H_{paletă} = 12{,}5$ mm; $h_1 = 40$ mm
$h/L = 1/5$; $h_2 = 37$ mm

Tabela 1 (20°C)

Componenţa sistemului	Indicele de refracţie, n_D^{20}	Densitatea, g/cm³	Viscozitatea, P	Tensiunea interfacială faţă de apă, dyne/cm	Tensiunea superficială faţă de aer, dyne/cm **
Apă distilată	1,3330	0,988	0,0100	—	72,8
Clorură de alil	1,4160	0,9382	0,00336	—	—
Clorură de alil *	1,4151	—	0,0031	41,0	25,0
Diclorhidrine	1,48375	1,3465	—	—	—

* Datele reprezintă rezultatele determinărilor de laborator pentru clorura de alil folosită la experimentări (puritate 99,06%).
** Tensiunea superficială a fost determinată la 68°F, cu un tensiometru inelar tip Lecomte Du Noüy (pentru emulsie $\sigma = 47{,}4$ dyne/cm).

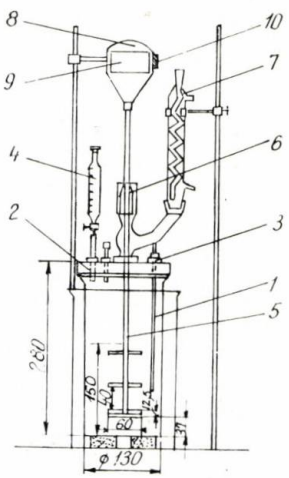


Fig. 1. Echipamentul de agitare:
1 — vas de agitare; *2* — capac de sticlă; *3* — termometru; *4* — pîlnie de dozare a CIA; *5* — agitator; *6* — închidere hidraulică; *7* — refrigerent; *8* — agitator — tip; *9* — motorul agitatorului; *10* — regulator de viteze.

În cursul experimentărilor nu s-au modificat elementele geometrice.

Echipamentul de agitare

Aparatura folosită pentru investigație (fig. 1) constă dintr-un vas de agitare, cilindric, din sticlă Jena (*1*), cu o capacitate de 3 l, cu diametrul de 130 mm și înălțimea de 280 mm.

Vasul are un capac de sticlă *(2)* prevăzut cu orificii pentru introducerea termometrului *(3)*, a pîlniei de dozare a clorurii de alil *(4)*, precum și un orificiu pentru introducerea agitatorului *(5)*. Adaptarea agitatorului la vasul de agitare se face printr-o închidere hidraulică *(6)* cu braț lateral, pentru legarea cu un refrigerent *(7)*, care — prin răcire cu apă — să servească la condensarea vaporilor de clorură de alil, eventual antrenați în timpul agitării.

Agitatorul folosit a fost confecționat din sticlă, cu palete drepte cu diametrul = 60 mm, adaptat la un agitator de laborator *(8)* tip LR 10 (Veb Prüfgerätewerk-Medingen) pentru turații de 0—2 500 rot./min, acționat de un motor cu o putere de aproximativ 7 W *(9)*. Motorul este dotat cu un schimbător de turații tip reostat *(10)*, pentru ajustarea la turația dorită. Vitezele exacte de amestecare au fost determinate cu un tahometru de mînă tip H_6, pentru 40—48 000 rot./min, folosind scara 400—1 600 rot/min.

Raportul dintre înălțimea paletei și diametrul agitatorului a fost de circa 1/5, distanța dintre palete fiind de 40 mm. Distanța de la fundul vasului pînă la agitator reprezintă 1/3 din înălțimea lichidului.

Vasul a fost termostatat. Probele au fost prelevate cu un tub de sticlă cu diametrul de 8 mm.

Procedeul de lucru

La realizarea fiecărei operații experimentale, recipientul se spală, se usucă și se încarcă cu volumul corespunzător de fază continuă. Se adaugă apoi faza dispersă pentru raportul molar stabilit, pornindu-se imediat agitarea.

După 15 min de la pornirea agitării, se iau probe prin introducerea în vas a unui tub de sticlă (sondă), la circa 2/3 de la suprafața lichidului, în regiuni de turbulență maximă. Proba, constînd dintr-o picătură de emulsie, se pune pe o lamă de sticlă peste care se așază o lamelă și se fixează în obiectivul microscopului. O operație de prelevare a probei cu fixare la microscop și citire sau fotografiere durează în total 2—3 min.

Transferul probei pe lamă: 2—3 s.

Fixarea lamei la microscop, cu fixarea cîmpului pentru citire sau fotografiere, durează 27—30 s.

Pentru o experiență s-au prelevat probe din 15′ în 15′ (la 15, 30, 45 și 60 min).

Turațiile au fost de: 480 (particule foarte rare în cîmp), 580, 640, 760, 850, 950, 1 080 și 1 100 rot./min.

Temperatura emulsiei a fost măsurată și controlată la 25 ± 0,5°C.

Toate ciclurile au fost executate la presiune atmosferică.

Pentru distincția fazelor la microscop s-au folosit ca indicatori:

— albastru de bromtimol în soluție apoasă 0,1 % alcalinizată;

— verde malachit, soluție apoasă 1 %.

S-a efectuat un ciclu de experiențe pentru $\varnothing$ = =0,033 (clorură de alil — apă) la timpii și turațiile amintite, folosindu-se un microscop Zeiss, cu micrometru în ocular.

Prin citiri directe în cîmp, s-a determinat distribuția procentuală a diametrelor particulelor. Paralel s-au făcut fotografieri ale cîmpului (fig. 2). Ciclul de experiențe a fost reluat în aceleași condiții de lucru pentru o fracție volumară a fazei disperse, $\varnothing$ = 0,1, ca sistem de referință.

Pentru simularea mai fidelă a procesului tehnologic s-au efectuat, în aceleași condiții de lucru, alte două cicluri de experiențe, cu adăugare de diclorhidrine și de clorură de calciu.

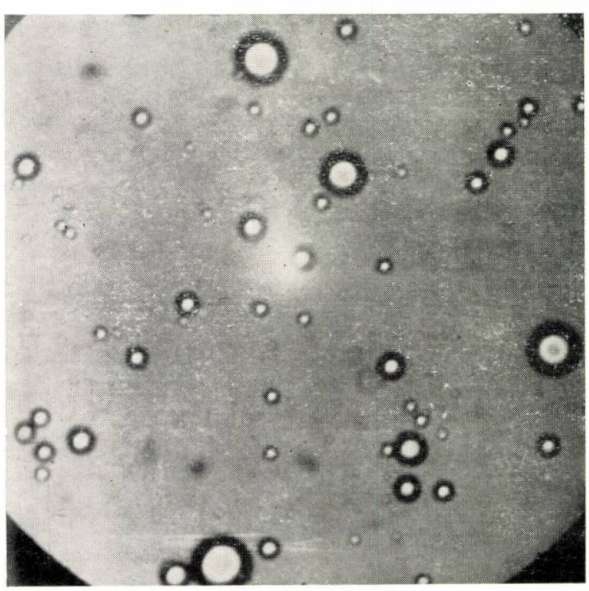


Fig. 2.

Compoziția emulsiilor folosite în ultimele două cicluri de experiențe, pentru $\varnothing = 0{,}033$, au fost:

I.	Clorură de alil	13,2 cm³
	Diclorhidrină	44,5 cm³
	Apă	1 493,9 cm³
		1 551,6 cm³
II.	Clorură de alil	13,2 cm³
	Diclorhidrină *	44,5 cm³
	Clorură de calciu	32 gr
	Apă	1 478,5 cm³
		1 551,6 cm³

În intenția de a perfecționa metoda de determinare a distribuției diametrelor particulelor, s-a efectuat un alt ciclu de experiențe (pentru $\varnothing = 0{,}033$), clorură de alil — apă, utilizîndu-se un microscop IOR, cu sursă de lumină proprie, la care a fost adaptat un dispozitiv special cu filtru de lumină pentru fotografiere directă.

S-a folosit o lamă cu rețea, avînd latura = 50μ, efectuîndu-se măsurători de particule direct pe fotografie (fig. 3 și 4).

Rezultatele experimentale sînt comparabile cu cele obținute prin numărătoare directă.

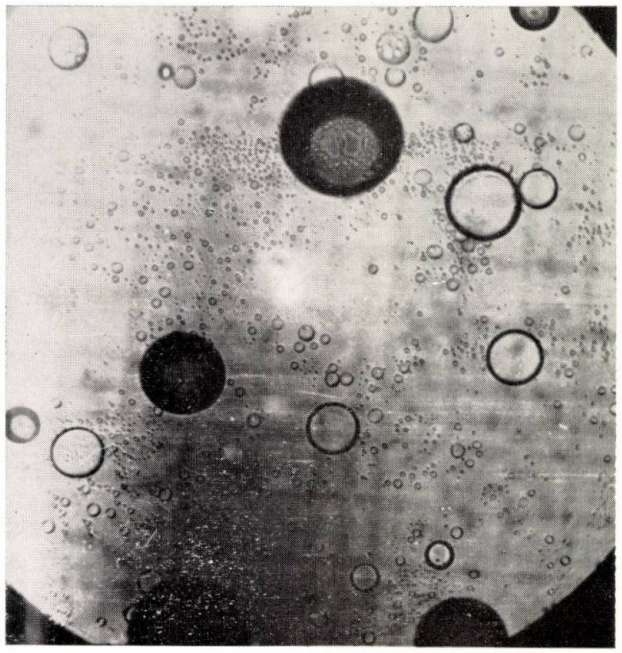


Fig. 3.

Interpretarea datelor experimentale

Experiențele efectuate au furnizat date cu privire la distribuția dimensiunii particulelor în funcție de turația și momentul de prelevare a probelor. Aceste date au fost corelate cu ecuația de distribuție teoretică propusă de Schwartz și Bezemer [13] pentru care se dă:

$$\ln V\ \% = \ln 100 + \frac{a}{d_{\max}} - \frac{a}{d} \qquad (1)$$

în care:

$V\ \%$ este volumul cumulativ procentual al particulelor cu diametrul $< d$;

a — diametrul caracteristic corelat cu maximul funcției de distribuție;

$d_{\max}$ — diametrul celei mai mari particule existente în emulsie.

În scopul verificării acestei legi de distribuție s-a reprezentat grafic $\ln V\ \%$ în funcție de $1/d$, pentru diferite turații, durate de agitare și fracții molare ale fazei disperse.

În reprezentarea grafică amintită, punctele experimentale se înscriu — cu o bună aproximație — pe niște drepte, deci folosirea ecuației (1) este justificată, cu toate că, în domeniul diametrelor mici, apare o oarecare împrăștiere (fig. 5).

Pentru o corectă trasare a dreptelor, s-a folosit metoda celor mai mici pătrate.

Un aspect interesant al dreptelor obținute este acela că dreptele corespunzătoare diverselor turații prezintă un punct de convergență situat pe axa ordonatelor. Aceasta conduce la interpretarea că $\frac{a}{d_{\max}}$ este aproximativ același, pentru toate turațiile luate în considerație. Această constatare are consecințe imediate, deoarece toate diametrele medii uzuale sînt în funcție de acest raport.

De exemplu (2) diametrul mediu $d_{3,2}$ definit de Sauter [2], ca:

$$d_{3,2} = \frac{\Sigma n_i d_i^2}{\Sigma n_i d_i^2} = \frac{6\varnothing}{A}$$

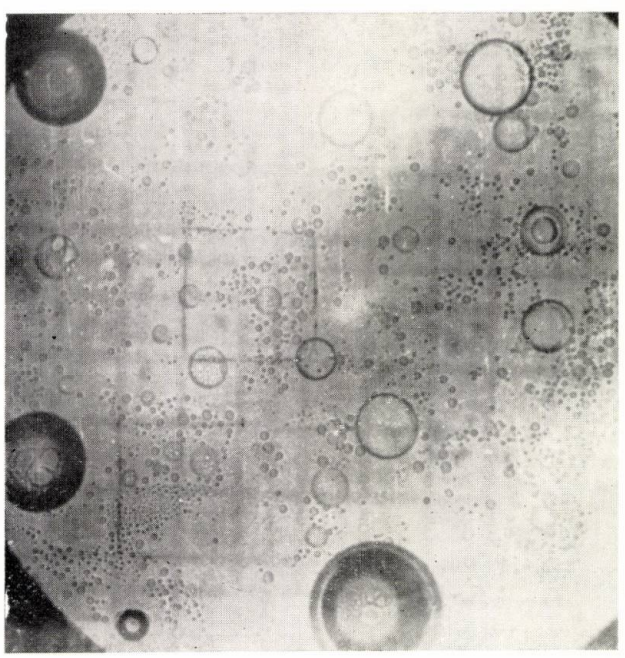


Fig. 4.

* S-a utilizat diclorhidrină simetrică de puritate 99,18% în soluție apoasă 4%. Cantitatea de diclorhidrină adăugată s-a calculat stoichiometric, presupunînd că provine dintr-o cantitate echivalentă de clorură de alil, motiv pentru care scade corespunzător cantitatea de clorură de alil, folosită în ciclurile anterioare pentru același $\varnothing = 0{,}033$.

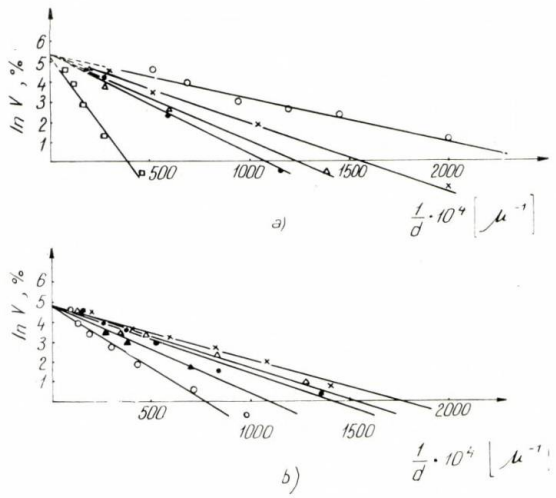


Fig. 5. Distribuția diametrelor particulelor la diverse turații ale agitatorului pentru sistemul: clorură de alil — apă, pentru $\varnothing = 0{,}033$ (*a*) și $\varnothing = 0{,}1$ (*b*) (durata agitării 60 min):
□ — 580; ▲ — 640; • — 760; Δ — 850; x — 1 100; o — 1 500 rot./min.

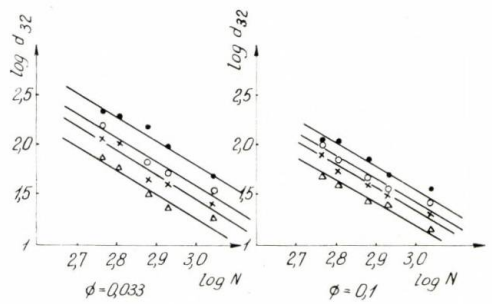


Fig. 6. Dependența diametrului mediu de viteza de agitare pentru sistemul clorură de alil—apă:
durata agitării: • — 1,5′; o — 30′; + — 45′; Δ — 60′.

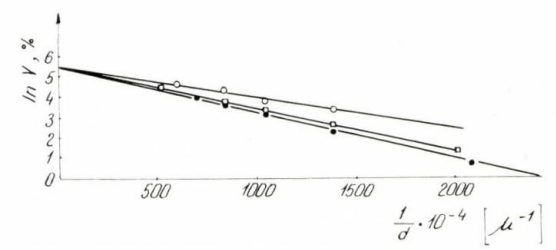


Fig. 7. Distribuția diametrului particulelor în emulsia clorură de alil — apă, la diferite fracții volumare ale fazelor disperse (viteza agitatorului 1 500 rot./min):
o — $\varnothing = 0{,}029\%$; □ — $\varnothing = 0{,}033$; • — $\varnothing = 0{,}042$.

poate fi exprimat în funcție de parametrii ecuației lui Schwartz-Bezemer, astfel:

$$d_{3,2} = \frac{a}{1 + \frac{a}{d_{\max.}}} \tag{3}$$

Prin urmare, dacă pentru un sistem dat, $\frac{a}{d_{\max.}}$ este independent de turația agitatorului, $d_{3,2}$ este direct proporțional cu a și, deci cu $d_{\max}$:

$$d_{3,2} = (\text{const.})\ d_{\max.}$$

Generalizarea acestei ecuații nu a fost studiată.

Valoarea lui $d_{\max}$, a cărei importanță va fi arătată, se obține din curbele trasate, fiind abscisa corespunzătoare lui $V\ \% = 100$.

1. Dependența diametrului particulelor de viteza agitatorului

Din ecuațiile dreptelor reprezentate în figura 5 s-au calculat diametrele medii ale lui S a u t e r $d_{3,2}$.

În figura 6 sînt reprezentate grafic diametrele $d_{3,2}$ în funcție de turația N, într-o diagramă log—log corespunzătoare unor drepte de pantă —1,2.

Ecuația acestor drepte va fi:

$$\log d_{3,2} = \log (\text{const.}) - 1{,}2 \log N, \tag{4}$$

ecuație care poate fi dată și sub forma:

$$d_{3,2} = (\text{const.})\ N^{-1,2} \tag{5}$$

Aceeași pantă de —1,2 au obținut-o în studiile lor S p r o w [2] și V e r m e u l e n [10], pe alte sisteme.

2. Dependența diametrului particulelor de fracția volumară a fazei disperse

Diametrul mediu al particulelor depinde de fracția volumară a fazei disperse.

Datele experimentale obținute pentru valori ale lui $\varnothing = 0{,}1$; 0,029 și 0,033 (fig. 7) duc la concluzia că diametrul mediu al particulelor depinde de $\varnothing$, după cum reiese din tabelele 2 și 3, în care:

$$f_\varnothing = \frac{d}{d_1} \tag{6}$$

unde:

$d = d_{3,2}$ pentru $\varnothing = 0{,}033$

$d_1 = d_{3,2}$ pentru $\varnothing = 0{,}1$

Tabela 2

N	1 100	1 100	1 100	850
t	30′	45′	60′	60′
$f_\varnothing$	0,949	0,8	0,83	0,9

Tabela 3

$d_{3,2}$	13,2	12,097	10,85
$\varnothing$	0,1	0,033	0,029
$f_\varnothing$	1	0,916	0,822

Valorile obținute pentru $f_\varnothing$ sînt în bună concordanță cu cele obținute de V e r m e u l e n [10], care pentru $\varnothing = 0{,}033$ a obținut $f\varnothing = 0{,}8$.

În concluzie, diametrul mediu al particulei crește o dată cu creșterea fracției volumare a fazei disperse.

Deci, pentru a se obține o suprafață specifică mare:

$$A = \frac{6\varnothing}{d_{3,2}} \tag{7}$$

în care:

A este suprafața specifică;

$\varnothing$ — fracția volumară a fazei disperse;

$d_{3,2}$ — diametrul mediu al lui S a u t e r;

necesară unui bun transfer de masă, trebuie să se determine punctul optim la care, mărind pe $\varnothing$, să se obțină o creștere maximă a lui A.

3. Corelări adimensionale ale datelor experimentale

Cunoscută fiind dependența diametrului mediu al particulei de turație și de tensiunea interfacială a sistemului, s-a urmărit să se evidențieze pe cale grafică dependența lui $d_{3,2}$ de criteriile adimensionale ale lui Weber și Reynolds:

$$We = N^2 L^3 \rho'/\sigma \tag{8}$$

$$Re = NL(T - L)\ \rho_m/\mu_m \tag{9}$$

Astfel, cu datele din tabela 4 se reprezintă grafic într-o diagramă log — log (fig. 8).

Tabela 4

$10^{-4}\dfrac{d}{f_\theta L}$	3,59	4,26	4,4866	5,71	8,0533
$\log\dfrac{d}{f_\theta L}$	$\bar{4}$,555	$\bar{4}$,629	$\bar{4}$,651	$\bar{4}$,757	$\bar{4}$,906
$\log\dfrac{N^2L^3\rho}{\sigma}$	3,166	2,949	2,845	2,695	2,609

$$\frac{d}{f_\theta L} = \frac{d_1}{L} = f(We)$$

Se obține o dreaptă cu panta egală cu —0,6, care confirmă încă o dată relația (5).

Cu datele din tabela 5 se reprezintă grafic $N^2 d^{5/3} L^{4/3}\ \rho'/\sigma$ în funcție de $(d\cdot\sigma\rho_C\cdot\mu_C)^{1/3}/\mu_D$.

Tabela 5

$\log\dfrac{N^2 d^{5/3} L^{4/3}\rho}{f_\theta 5/3\,\sigma}$	$\bar{3}$,423	$\bar{3}$,325	$\bar{3}$,265	$\bar{3}$,29	$\bar{3}$,453
$\log\dfrac{\left(\dfrac{d\cdot\sigma\cdot\rho_C\cdot\mu_C}{f_\theta}\right)^{1/3}}{\mu_D}$	3,143	3,169	3,175	3,211	3,216

Curba obținută este o dreaptă (fig. 9) cu ordonata la origine egală cu 0,00224.

Aceasta verifică întrucîtva formula teoretică dată de V e r m e u l e n [10]:

$$\frac{N^2 d^{5/3} L^{4/3}\rho'\sigma\cdot f_\theta^{5/3}}{[1 + 5{,}4\times10^{-6}\, d\sigma\rho_C\cdot\mu_C/f_\theta\,\mu_D^3]^{1/3}} = 0{,}016 \tag{10}$$

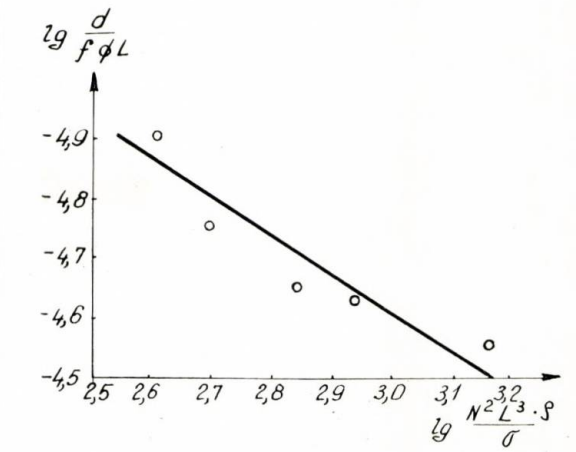


Fig. 8. Dependența criteriului lui Weber de diametrul mediu al particulelor.

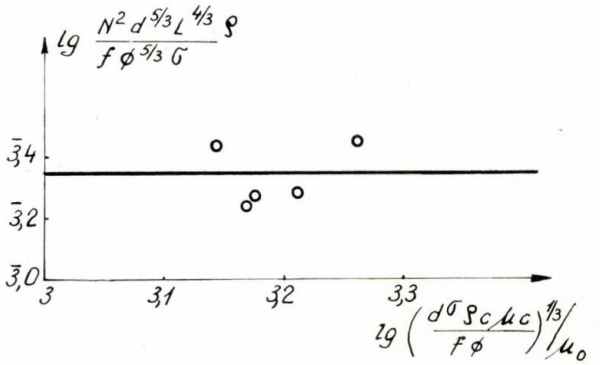


Fig. 9. Corelare adimensională a diametrului mediu al particulei.

Diferența dintre constanta 0,00224 și 0,016 indicată de V e r m e u l e n se datorește, probabil, unei mari împrăștieri a datelor experimentale, existentă, de altfel, și în studiul acestui autor.

Determinarea viscozității emulsiei a fost calculată din relația:

$$\mu_m = \mu_C\left[1 + \varnothing\,\frac{\mu_C + 2{,}5\,\mu_D}{\mu_C + \mu_D}\right] \tag{11}$$

μ_C = 0,008937 poise la 25°C

μ_D = 0,00323 poise la 25°C

$\varnothing$ = 0,033

$\boxed{\mu_m = 0{,}00935}$ [15]

Criteriul lui Weber a fost calculat din relația:

$$We = N^2 L^3 \rho'/\sigma$$

pentru diferite turații ale agitatorului, iar valorile sînt redate în tabela 6.

Tabela 6

Nr. rot./min	500	580	640	760	850	950	1 100
We	300,65	402,20	490,36	692,86	867,64	1 089,47	1 461,52

Densitatea efectivă medie, ρ' a fost calculată din relația:

$$0{,}6\ \rho_D + 0{,}4\ \rho_C \text{ [10].}$$

Criteriul lui Reynolds pentru diferite turații ale agitatorului s-a calculat din relația:

$$\mathrm{Re} = NL\,(T - L)\,\rho_m/\mu_m$$

în care:

$$\rho_m = \rho_C\,(1 - \varnothing) + \rho_D \cdot \varnothing \qquad (12)$$

$$\rho_m = 0{,}9948$$

și valorile sînt redate în tabela 7.

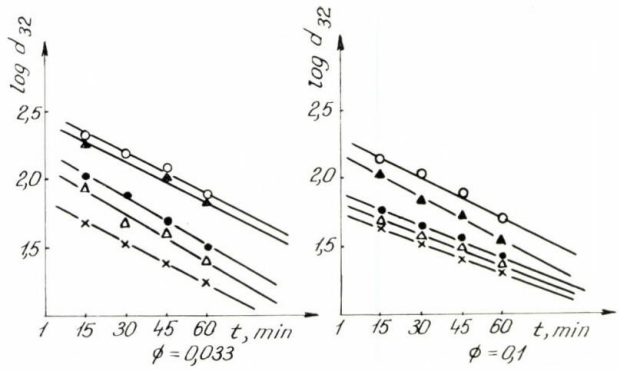


Fig. 10. Dependența diametrului mediu $d_{3,2}$ de durata agitării pentru sistemul: clorură de alil—apă:
○ – 580; ▲ – 640; ● – 760; Δ – 850; x – 1 100 rot./min.

Tabela 7

Nr. rot./min	500	580	640	760	850	950	1 100
Re	37 089,55	42 898,75	47 367,37	56 304,61	63 007,54	70 604,20	31 775,75

În tabela 8 sînt redate valorile lui Re pentru vasul de agitare; ele s-au calculat cu ajutorul relației:

$$\mathrm{Re} = NL^2\,\rho_m/\mu_m \qquad (13)$$

Tabela 8

Nr. rot./min	500	580	640	760	850	950	1 100
Re	31 791	36 770	40 600	48 261	54 506,4	60 517,8	70 094

Tabela 9 cuprinde valori ale lui Reynolds pentru faza continuă, calculate cu ajutorul relației:

$$\mathrm{Re}_C = NL^2\,\rho_C/\mu_C \qquad (14)$$

Tabela 9

Nr. rot./min	500	580	640	760	850	950	1 100
Re_C	33 359	38 584	42 604	56 642	56 761	63 504	73 552

4. *Dependența diametrului mediu al particulei de durata agitării*

Din reprezentarea grafică a lui log $d_{3,2}$ în funcție de durata de agitare, s-au obținut curbe asimilabile cu drepte de pantă aproximativ constante, deci independente de turație, în domeniul de turații folosit (fig. 10).

Această constatare ar corespunde unei ecuații de tipul:

$$\log d_{3,2} = K - mt \qquad (15)$$

în care:

K este constantă care depinde de turație și de natura sistemului studiat;

m — constantă care depinde numai de natura sistemului studiat.

Concluzii

— Determinarea distribuției dimensiunii particulelor în sistemul clorură de alil — apă s-a făcut utilizînd mijloace experimentale ușor accesibile.

Metoda, deși laborioasă, a oferit posibilitatea unei bune reproductibilități.

— Din interpretarea rezultatelor experimentale a reieșit că metoda furnizează date care — prelucrate prin ecuația de distribuție teoretică Schwartz-Bezemer — duc la concluzii în perfectă concordanță cu cele obținute de alți cercetători la alte sisteme, care au folosit mijloace mai perfecționate de investigație.

— Prezentul studiu evidențiază dependența diametrului particulei, de: viteza de agitare, durata agitării, fracția volumară a fazei disperse.

— Lucrîndu-se cu fracții volumare mici ale fazei disperse, fenomenul de coalescență nu a fost luat în considerație la interpretarea rezultatelor experimentale, aceasta fiind justificată și de faptul că, la observațiile directe impuse de metoda aplicată, nu s-au observat aglomerări de particule prin coalescență.

— S-a încercat o corelare adimensională a datelor experimentale, luîndu-se în considerație dependența criteriilor lui Weber și Reynolds de diametrul mediu al particulei, în scopul verificării, pe de o parte, a valabilității metodei în comparație cu relațiile teoretice deduse de Vermeulen [10] și, pe de altă parte, pentru a servi la abordarea în viitor a unui studiu cinetic de transfer de masă.

Notații

a — diametrul caracteristic corelat la maximul funcției de distribuție;
A — suprafața specifică sau suprafața totală interfacială pe unitatea de volum, cm^2/cm^3;
c — constantă;
d — diametrul mediu al particulei (ecuația 2);
d_1 — valoarea lui d la o fracție volumară $\varnothing = 0{,}1$;
$d_{3,2}$ — diametrul mediu definit de Sauter;
d_{max} — diametrul celei mai mari particule existente în emulsie;
f — raportul dintre diametrul mediu actual al particulei și diametrul la $\varnothing = 0{,}1$;
H_{vas} — înălțimea vasului, mm;
D_{vas} — diametrul vasului, mm;
H_{lich} — înălțimea lichidului în vas, mm;
h — înălțimea paletei, mm;
h_1 — distanța dintre palete, mm;
h_2 — distanța de la fundul vasului la agitator, mm;
L — diametrul paletelor agitatorului, mm;
T — D_{vas}, mm;
N — turația agitatorului, rot./min sau rot./s;
t — durata de agitare, min;
V_d — volumul fazei disperse;
V_c — volumul fazei continue;
Re — criteriul lui Reynolds;
We — criteriul lui Weber, $N^2L^2\ \sigma'/\delta$;
μ_C — viscozitatea fazei continue, P;
μ_D — viscozitatea fazei disperse, P;
μ_m — viscozitatea emulsiei (relația 11);
ρ_C — densitatea fazei continue, g/cm^3;
ρ_D — densitatea fazei disperse;
ρ_m — densitatea medie a fracției volumare (relația 12);
ρ' — densitatea efectivă medie: $0{,}6\ \rho_D + 0{,}4\ \rho_C$;
σ — tensiunea interfacială, dyne/cm;
$\varnothing$ — fracția volumară a fazei disperse.

Bibliografie

1. Howarth, W. J. În: A. I. Ch., **13**, nr. 5, 1967, p. 1 007.
2. Sprow, F. În: Chem. Eng. Science **22**, 1967, p. 435.
3. Chen, N. T. și Midleman, S. În: A.I. Ch. E.J., **13**, nr. 5, 1967, p. 989.
4. Goncharenco, G. În: J.P.H., nr. 3, 1967, p. 594.
5. Kogan, S. Z., Kovalev, Y. și Ilin, V. În: J.P.H., **XI**, nr. 11, 1967, p. 2 478.
6. Sawistowski, Dr. și Austin, J. În: Chem. Eng, Technol, **39**, nr. 6/7, 1967, p. 224.
7. Trambouze, P. În: Chem. Eng. Sci., **XIV**, 1961, p. 161.
8. Ianișhevschi, A. V. și Pavlusenko, I. În: J.P.H., nr. 8, 1958, p. 1 215.
9. Curl, R. L. În: Chem. Eng. Science, **22**, (.3), nr. 8, 1967, p. 353.
10. Vermeulen, Th. În: Ch. Eng. Progress, **51**, nr. 2, 1955, p. 857.
11. * * * Ulman's Encyklopedie der technischen chemie, **3**.
12. Kirk Othmer, Encyclopedie of **3**, Chemical Technology.
13. Schwartz, Bezemer, C. În: Kolloidzeitschrift, 1956, p. 146, 139, 146.
14. Pavlov, M., Exerciții și probleme.

RECENZII

H. KOLBEL și J. SCHULZE: **Der Absatz in den Chemischen Industrie (Problemele desfacerii în industria chimică).** Springer Verlag — Berlin, 1970, p. 732

Cei doi autori sînt cunoscuți specialiștilor din țara noastră în urma cărții publicate în anul 1960: Projektierung und Vorkalkulation in der Chemischen Industrie — în care sînt analizate, din punct de vedere tehnic și economic, datele de bază pentru proiectare, estimarea investițiilor, stabilirea fondului de rulment și determinarea prețului de cost în industria chimică. Continuînd analiza problemelor tehnico-economice ale industriei chimice, autorii au efectuat un studiu detaliat al problemelor de desfacere a produselor chimice și a influențelor pe care acestea le aduc în dezvoltarea și exploatarea instalațiilor. Datorită acestui fapt se poate considera că ambele cărți constituie o lucrare de amploare privind economia industriei chimice.

În industria chimică modernă procedeul ales, materiile prime folosite și mărimea instalației nu mai sînt singurii factori hotărîtori în asigurarea unui beneficiu satisfăcător. Problema cea mai importantă în conjunctura actuală a industriei chimice pe plan mondial este aceea a asigurării posibilităților de desfacere a producției în condiții avantajoase.

Studiul pieței de desfacere (marketingul) a devenit în prezent nu numai o preocupare de bază a serviciilor comerciale ale întreprinderilor, dar și o călăuză principală în întreaga activitate de cercetare și dezvoltare și în luarea deciziilor privind noile investiții.

În lucrare problemele ce se pun și modul lor de rezolvare pentru organizarea și perfecționarea marketingului în industria chimică sînt analizate detaliat în cadrul a opt capitole, fiecare conținînd și bibliografia consultată, publicată în perioada 1950—1970.

În primul capitol, intitulat sistemul de desfacere a producției în industria chimică, se definesc ramurile principale ale industriei chimice și se analizează repartizarea produselor chimice din punctul de vedere al posibilităților de desfacere. De asemenea, se prezintă metodele de dezvoltare a marketingului pentru orientarea cercetării, producției și desfacerii pe categorii principale de produse și de materii prime.

Capitolul al doilea tratează problemele legate de organizarea desfacerii produselor chimice pe moduri de desfacere. În acest sens se analizează activitatea de desfacere în cadrul organizării întreprinderilor, metodele de specializare în desfacere, organizarea activității de desfacere în comun pentru mai multe întreprinderi, precum și metodele de determinare a posibilităților de desfacere pentru produsele chimice. În acest sens se expun condițiile și factorii care intervin în procesul de desfacere directă și în cel de desfacere indirectă a produselor chimice. Cercetarea pieții chimice constituie obiectul celui de-al treilea capitol al cărții. Se începe prin limitarea obiectului cercetării pieții chimice analizîndu-se apoi problemele specifice cercetării pieții produselor chimice și organizării acestora, metodele de cercetare a ofertelor și a cererilor pieții, a nivelului prețurilor, precum și marketingul de bază dezvoltat. Problemele legate de urmărirea evoluției pieții de desfacere a produselor chimice și de elaborare a prognozelor constituie obiectul celui de-al patrulea capitol al cărții. Sînt analizați factorii care determină variația vînzării bunurilor de consum, a produselor intermediare și a materiilor prime, influența procedeelor de fabricație, metodele de prognozare a prețurilor și metodele de extrapolare în prognozarea volumului vînzărilor și a prețurilor. Metodele de determinare a programelor de fabricație și a profilului întreprinderilor constituie obiectul celui de-al cincilea capitol. În acest capitol se dezbat metodele de organizare a cercetării și dezvoltării sub influența informațiilor primite din lucrările de marketing, problemele de ambalaj și marcare specifice industriei chimice, problemele legate de asigurarea calității produselor, politica brevetelor și a licențelor, precum și metodele de elaborare a programului de desfacere. Deschiderea pieței și organizarea acestora constituie obiectul celui de-al șaselea capitol. În acest capitol se analizează metodele de indicare a domeniilor de utilizare a produselor în funcție de proprietățile acestora, organizarea serviciilor de deservire a clienților, metodele de cercetare tehnico-economică a utilizării produselor și înființarea de noi piețe.

În capitolul al șaptelea sînt analizate principiile de bază ale propagandei produselor chimice, sistemele și mijloacele de propagandă.

Politica prețurilor produselor chimice constituie obiectul ultimului capitol, în cadrul căruia se discută scopurile politicii prețurilor, analiza structurii cheltuielilor de fabricație drept criteriu pentru stabilirea politicii de prețuri, criterii de diferențiere a prețurilor pentru produsele chimice, care rezultă simultan din procesele de fabricație, precum și convențiile referitoare la prețurile unor produse chimice.

Lucrarea, bazată pe experiența practică a autorilor, pe lucrările efectuate în domeniul economiei în industria chimică, în cadrul Institutului de tehnologie chimică al Universității tehnice din Berlin, și pe o largă consultare a literaturii de specialitate publicată în ultimele două decenii, se adresează cercetătorilor, proiectanților, inginerilor antrenați în procesul de producție, de vînzare și în activitatea de investiții.

M. Löbel, F. Alexandrescu şi Atena Luchian*

Criterii de standardizare optimizată a rezervoarelor cilindrice orizontale sub presiune

Problema standardizării rezervoarelor cilindrice orizontale sub presiune a apărut în Europa ca o necesitate imperioasă în anii de după cel de-al doilea război mondial şi, în mod deosebit, în ultimul deceniu, datorită dezvoltării, în această perioadă, a industriei chimice şi petrochimice într-un ritm superior întregii industrii, în majoritatea ţărilor.

În această conjunctură, în care volumul producţiei de utilaj chimic a crescut într-un ritm similar cu cel al producţiei industriei chimice şi în care durata de perimare a tehnologiilor chimice a devenit tot mai scurtă, necesitatea realizării de instalaţii noi în perioade de timp cît mai scurte a devenit un imperativ major al titularilor de investiţii din industria chimică. Această situaţie a dus la necesitatea găsirii, atît de către constructorii de utilaje, cît şi de către beneficiarii acestora, a unui limbaj comun, care să satisfacă în cît mai mare măsură interesele ambelor părţi, limbaj ce s-a concretizat de-a lungul anilor prin standarde naţionale.

O analiză comparativă succintă a cîtorva standarde de stat cu privire la rezervoare cilindrice sub presiune este prezentată în tabela 1. La aspectele ce se desprind din această analiză mai trebuie adăugate, pentru formarea unei imagini mai complete, şi propunerile de standardizare făcute de J. Laithwaite [1, 2], din care se desprind următoarele criterii principale ce trebuie avute în vedere la standardizarea vaselor sub presiune:

— şirul de diametre între 1 000 şi 2 000 mm, modulat cu un modul de 250 mm, şi şirul de diametre între 2 000 şi 4 000 mm, modulat cu un modul de 500 mm;

— şirul de lungimi ale tablelor: 2 000 π, 3 000 π, 3 500 π şi 4 000 π;

— lăţimea tablelor: 2 000 mm pentru grosimi de pînă la 15 mm şi 3 000 mm peste această grosime;

— grosimea tablelor, modulate cu 2,5 mm, între 5 şi 15 mm şi cu 5 mm pentru table mai groase;

— limitarea sorturilor de oţel carbon la numai 3, şi anume: BS 1501.151 grade 30; BS 1501.213 grade 30 şi BS 1501.224 grade 30.

Din analiza sumară a standardelor menţionate în tabela 1 şi a propunerilor recente de standardizare din articolele menţionate se pot desprinde următoarele tendinţe-limită în concepţia de standardizare a rezervoarelor cilindrice orizontale sub presiune;

— o tendinţă de restrîngere a tipodimensiunilor, folosind pentru mai multe capacităţi un acelaşi diametru, situaţia-limită apărînd în DIN 6608—68, precum şi DIN 4680—64, în care pentru rezervoare cu capacităţi între 1 şi 100 m^3 se folosesc în total şase diametre;

— o tendinţă de diversificare a tipodimensiunilor folosind pentru o aceeaşi capacitate mai multe diametre posibile. Situaţia-limită apare în standardul maghiar MNOSZ 12908—54, în care, folosind ca diametre şirul de numere normale R 10, se creează posibilitatea realizării a nu mai puţin de 15 tipodimensiuni diferite pentru o aceeaşi capacitate. Posibilităţi mai limitate, dar îndeajuns de largi, se creează şi în GOST 9931—69, prin care se pot construi, pentru o capacitate dată, 6—7 rezervoare cu tipodimensiuni diferite. O concepţie similară bazată pe principiul menţinerii constante a raportului dintre lungimea (L) şi diametrul (D) al rezervorului, concepţie ce pare mai mult de ordin estetic decît de ordin tehnic, se reflectă în standardul britanic BS 3161—60, care permite pentru o anumită capacitate realizarea a patru tipodimensiuni diferite avînd L/D = 1,5; 2; 3 şi 4.

În ceea ce priveşte modularea lungimii virolei, în unele standarde apare o astfel de tendinţă, însă localizată pe zone, o modulare generală apărînd numai în standardul bulgar BDS 2085—66. Modulul folosit în acest standard, de 100 mm, îl apreciem ca nepotrivit datorită numărului mare de lăţimi diferite de tablă necesare în această situaţie, fapt ce nu simplifică aprovizionarea cu tablă.

Intrucît aceste rezervoare servesc, în principal, la depozitarea fluidelor, unicul criteriu funcţional ce trebuie să stea la baza standardizării lor trebuie să fie capacitatea de depozitare. Dacă această premisă se acceptă, o problemă ce trebuie analizată este cea a toleranţelor de capacitate. În această problemă se apreciază că beneficiarii trebuie să accepte şi abateri negative minime impuse de o modulare raţională a lungimii virolei, respectiv a lăţimii tablelor, ţinînd seamă de faptul că o astfel de concesie, în ultimă analiză, are efecte importante atît în preţul de cost al rezervorului, ca efect al reducerii practic totale a deşeurilor de tablă la confecţionarea virolelor, cît şi în durata de execuţie a acestora, ca urmare a aprovizionării tablelor la o singură lăţime.

* La elaborarea lucrării au mai colaborat: M. Chirică şi Rodica Tincu.

Tabela 1

Standardul	Şirul de capacităţi nominale, m^3	Abateri la capacitatea nominală, %	Numărul mediu de diametre pentru o capacitate	Modulul lungimii virolei	Obiectul standardului
STAS 4635—67 România		$\leqslant 8\ m^{+12}_{-10}$ $\geqslant 10\ m^3 \pm 5$			Standard de capacităţi nominale pentru recipiente metalice
DIN 2381—56 R. F. a Germaniei	1; 1,25; 1,6; 2; 2,5; 3,15; 4; 5; 6; 3; 8; 10; 12,5; 16; 20; 25; 31,5; 40; 50; 63; 80; 100;	+... —0	4	100	Standard de rezervoare orizontale pentru hidrocarburi
MNOSZ 12908—54 Ungaria			15	seria de nr. normale R10	Standard de tipodimensiuni de recipiente pentru industria chimică
GOST 9931—69 U.R.S.S.		±5	7		Standard de vase şi aparate cilindrice din oţel
BDS 2085—66 Bulgaria	1; 2,5; 3; 6,3; 8; 10; 16; 20; 25; 32; 40; 50; 63; 80.	±2,5	2	100	Standard de rezervoare cilindrice orizontale sub presiune
NFM 88—515 1968 Franţa	1,2; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10; 12; 15; 20; 30; 40; 50; 60; 80; 100;	+3 —0	8 m^3 2 10 m^3 1		Standard de rezervoare cilindrice orizontale pentru combustibili lichizi şi lichide diverse
BS 3161—1960 Anglia	1,36; 2,29; 3,42; 4,55; 6,82; 9,1; 13,7; 22,9;		$L = 1{,}5D$ $L = 2D$ $L = 3D$ $L = 4D$		Standard de recipiente cilindrice sub presiune
DIN 6608—68 R. F. a Germaniei ÖNORM C 2110 Austria	1; 3; 5; 7; 10; (13); 16; 20; 25; 30; 40; 50; 60; 80; 100;	+... —0	Nr. total ∅ pt. toate capacităţile 6: 1000; 1250; 1600; 2000; 2500; 2900;		Standard pentru rezervoare de depozitare pentru produse petroliere
DIN 4680—67 R. F. a Germaniei	1; 1; 1,75; 2,75; 5; 12,5; 25; 40; 60; 80; 100;	+... —0	Nr. total ∅ pt. toate capacităţile 6: 800; 1250; 1600; 2000; 2500; 2900.		Standard de rezervoare pentru propan-butan lichefiat

În ipoteza intenţiei de a elabora un standard nou pentru rezervoarele cilindrice orizontale sub presiune, apare oportună analizarea standardelor europene în vigoare şi, în cadrul acestora, apare necesară stabilirea unor criterii de comparaţie.

Această din urmă problemă este în fond cea mai grea pentru că impune, în ultimă analiză, abandonarea unor mentalităţi larg introduse, cum ar fi, de exemplu, raportul prestabilit L/D sau renunţarea la „libertăţile" de alegere de către beneficiari a unui rezervor între mai multe tipodimensiuni diferite pentru o aceeaşi capacitate. Problema este dificilă şi datorită faptului că impune găsirea unui criteriu de egală importanţă atît pentru producător, cît şi pentru cumpărător. În această premisă, criteriul preconizat este bazat pe ideea unui preţ minim, care în cazul rezervoarelor menţionate este reprezentat de coaja cu greutate minimă pentru o capacitate nominală şi o presiune date. Pentru determinarea acestuia s-au ales rezervoarele cilindrice orizontale aşezate pe doi suporţi, fără inele de rigidizare interioare sau exterioare, respectiv greutatea minimă a mantalei cilindrice şi a celor două funduri bombate, considerînd că numărul de racorduri şi tipodimensiunile acestora pot varia în funcţie de necesităţile beneficiarului.

În mod justificat se poate pune problema de ce greutăţile minime constituie criteriul unic pentru determinarea tipodimensiunilor optime ale rezervoarelor.

Din analiza de structură a preţului de cost al rezervoarelor cilindrice sub presiune se deduce următoarea relaţie:

$$P_c = M_1 + M_2 + M_3 + R_1 + R_2 \qquad (1)$$

în care:

P_c este preţul total de cost;
M_1 — costul materialelor folosite;
M_2 — costul manoperei directe consumate;
M_3 — costul SDV-urilor;
R_1 — valoarea regiei de secţie;
R_2 — valoarea regiei de întreprindere.

Analizînd fiecare dintre termenii ce alcătuiesc membrul al doilea al ecuației (1), se constată următoarele:

— costul materialelor este în funcție de greutatea utilajului realizat;

— valoarea manoperei conform unei lucrări anterioare [3] este în funcție de greutatea utilajului;

— costul SDV-urilor este pentru o categorie definită de utilaje în funcție tot de greutatea utilajului, iar cele două regii sînt în funcție de material și de manoperă, așa încît prețul de cost este, în final, în funcție de greutate, de tipul:

$$P_c = A \cdot G^m + B \cdot G^n + C \qquad (2)$$

în care A, B, C sînt constante pentru un anumit tip constructiv și un material de execuție dat.

În această situație, prețul de cost minim apare evident la valori minime ale greutății pentru o capacitate nominală, o presiune, un adaos de coroziune și un material de execuție date.

Lipsa unor ipoteze unitare de calcul între diferitele coduri sau norme cu caracter național, sau între acestea și recomandările ISO, ne-a pus în situația de a alege ca metodă de calcul pentru dimensionarea cojii rezervoarelor, metoda folosită în prezent în țara noastră. Această situație nu permite folosirea rezultatelor obținute prin calcul în alte țări decît ca metodă de organizare a unei lucrări de standardizare optimizată și nu ca valori absolute. Obținerea unor tipodimensiuni pentru rezervoare unitare pe plan internațional devine posibilă numai după adaptarea, la nivel european, a unei metode unitare de dimensionare, a unor șiruri unice de diametre interioare și a unor valori numerice unitare pentru proprietățile mecanice ale oțelurilor folosite.

În această ipoteză, la determinarea cojii cu greutate minimă s-au luat în considerare următoarele premise:

— șirul de capacități nominale conform STAS 4635—67 este cel indicat în coloana 3 din tabela 1,

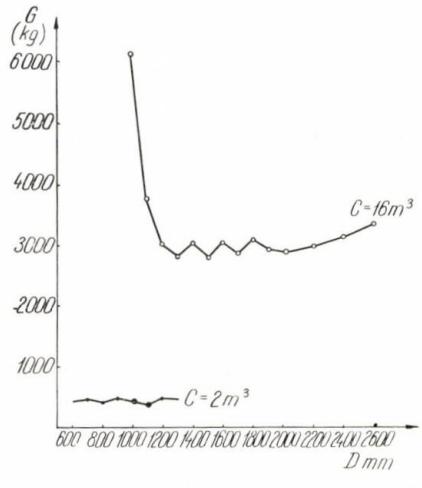


Fig. 1. Variația greutății cojii în funcție de diametru (P = 10 kgf/cm²; material: OL 37.2 K; adaos de coroziune c = 1):
● — Valorile se elimină întrucît capacitatea reală este sub capacitatea nominală — 5%.

șir folosit, de altfel, și în alte țări socialiste și în R. F. a Germaniei;

— șirul de diametre interioare între 600 și 2 000 mm cu un modul de 100 mm și între 2 000 și 3 200 mm cu un modul de 200 mm;

— toleranțe negative la capacitatea nominală maximum — 5%;

— șirul de presiuni nominale, conform STAS 7158—65: 1, 2, 3, 4, 6, 10, 16, 20 și 25 kgf/cm²;

— lățimea tablei și, respectiv, lungimea virolelor la un modul de 250 mm, care permite folosirea tablelor subțiri rulate la lățimi de 1 500 mm și a tablelor de peste 5 mm grosime la lățimi unice de 2 000 sau 2 500 mm, fapt ce reduce simțitor numărul actual al formatelor de tablă, care trebuie aprovizionate practic la două dimensiuni, și anume 1 500 mm pentru table subțiri și 2 000 sau 2 500 mm pentru table mai groase;

— eforturile admisibile ale materialelor utilizate sînt următoarele:

	s = 4 — 20 mm	s = 20 — 40 mm
OL37·2K	σ_{ai} = 13,2	σ_{ai} = 12,1
	σ_{ac} = 12	σ_{ac} = 11
OL42·2K	σ_{ai} = 14,3	σ_{ai} = 13,75
	σ_{ac} = 13	σ_{ac} = 12,5
OL52·4A	σ_{ai} = 19,8	σ_{ai} = 18,7
	σ_{ac} = 18	σ_{ac} = 17
Wl·4541 (V_2AE)	σ_{ai} = 12,6	
	σ_{ac} = 11,5	
Wl·4571 (V_4AE)	σ_{ai} = 12,9	
	σ_{ac} = 11,8	

— greutatea specifică a fazei lichide din rezervoare γ = 1 kgf/dm³;

— coeficientul de calitate al sudurii φ = 0,85;

— metoda de calcul utilizată este indicată în anexa 1, cu mențiunea că grosimea de rezistență a virolei, deci fără adaos de coroziune, se rotunjește în plus la 1 mm, cînd grosimea virolei este mai mare de 3 mm, și se aduce la 3 mm, cînd din calcul rezultă o grosime de rezistență sub această valoare. Determinarea grosimii minime a virolei s-a făcut în ipoteza rezemării rezervorului pe doi suporți tip șa, fără plăci sau inele de întărire, în următoarele variante de adaosuri de coroziune:

— pentru oțelurile carbon și slab aliate: 1; 2 și 3 mm;

— pentru oțelurile inoxidabile: 0; 1 și 2 mm;

— grosimea fundurilor s-a adoptat egală cu cea a virolei;

— s-au analizat cinci variante de amplasare a suporților față de extremitatea porțiunii cilindrice a rezervorului, ajungîndu-se la concluzia de a se adopta ca poziție optimă valoarea maximă între 0,5 R și $H + 3s + \frac{B}{2} + 5$ mm.

★

Din dimensionările efectuate cu ajutorul calculatorului electronic, pe baza premiselor enumerate, și din analiza rezultatelor obținute se desprind următoarele concluzii:

— Pentru o serie de condiții funcționale date (capacitate, presiune, material de execuție și adaos de coroziune), greutatea cojii variază, în funcție de

diametrul ales, după o linie frîntă în care apare una sau mai multe valori relativ apropiate de greutatea minimă. Acest fenomen se datorește atît modulării diametrelor, cît și modulării lungimii virolelor, respectiv unificării lățimii formatelor de tablă. Pentru exemplificare, în figura 1 este indicată variația greutății cojii în funcție de diametru, pentru rezervoare de 2 și 16 m^3 capacitate din OL37.2K, cu adaos de coroziune de 1 mm, pentru presiunea de 10 kgf/cm^2.

— O analiză mai profundă permite să se tragă concluzia că, în unele cazuri, destul de rare la număr, este posibilă realizarea unor coji cu greutăți nete și mai mici decît cele calculate prin metoda descrisă, în ipoteza reducerii mărimii modulului ales la lungimea virolei de la 250 la 50 sau 100 mm. Se apreciază, însă, că această cale de reducere a greutății cojii nu este îndeajuns de eficientă, întrucît se reflectă numai în greutatea netă a acesteia și nu și în cea brută, un modul de sub 250 mm ducînd, la croirea virolelor, la deșeuri mai greu de valorificat.

— Variația diametrului corespunzător greutății minime a cojii în funcție de presiune, pentru o capacitate, un material de execuție și un adaos de coroziune date, se face, de asemenea, în trepte, așa cum rezultă și din exemplul din tabela 2 pentru un rezervor de 5 m^3 capacitate din OL37.2K, cu un adaos de coroziune de 1 mm.

— O analiză efectuată asupra întregului șir de capacități la toate presiunile luate în calcul permite să se tragă concluzia că, pentru un material și un adaos de coroziune date, tipodimensiunile rezervoarelor sînt identice pentru presiuni de la 1 la 4 kgf/cm^2 pentru oricare din capacități, iar în cazul capacităților mici — limita superioară a presiunii crește pînă la

Tabela 2

P, kgf/cm^2	1	2	3	4	6	10	16	20	25
D, mm optim	1500	1500	1500	1500	1100	1100	1100	1000	700

6 kgf/cm^2, analiza datelor prezentate ducînd, evident, la concluzia că nu se poate pune problema unei valori unice optime L/D pentru o capacitate dată, la presiuni diferite, sau pentru un șir de capacități, la o presiune dată.

— Variația diametrului corespunzător greutății minime a cojii în funcție de capacitate, pentru o presiune, un adaos de coroziune și un material de execuție date, decurge tot în trepte, mai multe capacități apropiate avînd un diametru optim comun, așa cum rezultă și din exemplul din tabela 3 pentru rezervoare din OL37.2K cu adaos de coroziune de 1 mm și presiune de calcul de 10 kgf/cm^2.

Din acest exemplu, în care este indicată și cantitatea de metal pentru 1 m^3 capacitate, rezultă că alegerea celei mai indicate capacități în cadrul unui parc de rezervoare nu este întotdeauna capacitatea cea mai mare, mai ales în cazul în care capacitatea de producție a instalației pe care o deservește parcul de rezervoare se dezvoltă în etape. Trebuie menționat

Tabela 3

C m^3	D, mm optim	kg metal/m^3 capacitate
1	600	227
1,25	600	216
1,6	600	215
2	600	217,5
2,5	1100	212,8
3,15	1100	190,5
4	1100	190,2
5	1100	184,8
6,3	1100	179,0
8	1100	178,5
10	1100	178,3
12,5	1300	176,1
16	1500	175,2
20	2000	174,1
25	2000	169,0
31,5	2000	168,8
40	2000	167,5
50	2000	163,7
63	2000	163,30
80	2200	163,0
100	2400	163,0

faptul că acest indice nu este indicele de greutate global pentru rezervorul gata de a fi dat în folosință, întrucît nu are inclusă greutatea racordurilor și a suporților, greutate ce nu variază, însă, proporțional cu capacitatea acestuia.

— Din analiza influenței adaosului de coroziune asupra diametrului corespunzător greutății minime a cojii pentru o capacitate, o presiune și un material de execuție date, rezultă că diametrul optim variază, în unele cazuri, în funcție de mărimea adaosului de coroziune, ca urmare a creșterii reacțiunilor pe suport.

— O comparație a influenței proprietății oțelurilor folosite asupra diametrului corespunzător greutății minime a cojii, pentru o capacitate, o presiune și un adaos de coroziune date duce, de asemenea, la concluzia că, în unele cazuri, diametrul optim variază datorită rezistențelor diferite ale materialelor folosite. În general, pentru cele trei oțeluri carbon și slab aliate analizate se poate afirma că, ținînd seama de greutatea minimă a cojii și de prețul oțelurilor, condițiile optime de utilizare a acestora sînt următoarele:

— pentru presiuni pînă la 4 kgf/cm^2, OL37.2K;

— pentru presiunea de 6 kgf/cm^2, OL42.2K;

— pentru presiuni de la 6 la 16 kgf/cm^2 și capacități mici (pînă la 4 m^2) OL42.2K, iar pentru capacități mai mari OL52.4A;

— pentru presiuni de peste 16 kgf/cm^2 și orice capacități, OL52.4A.

Metoda de analiză efectuată permite, în anumite domenii ale cîmpului de rezervoare, reducerea în continuare a greutății minime a cojii calculate prin folosirea de plăci și inele de rigidizare, ca urmare a diferenței dintre grosimea de calcul, rezultată în urma verificării mantalei cilindrice la efortul unitar de încovoiere longitudinal, și grosimea finală, determinată de celelalte eforturi ce pot fi preluate de plăci sau de inelele de rigidizare. Aceste domenii, în care există posibilități de a reduce în continuare consumul

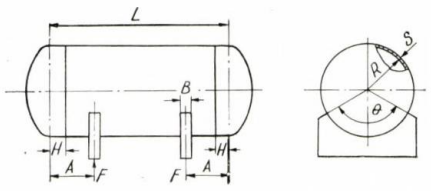


Fig. 2. Schița recipientului cu două suporturi tip șa.

de metal la realizarea rezervoarelor cilindrice orizontale sub presiune se află în zona capacităților de peste 4 m³ și la presiuni de pînă la 6 kgf/cm².

— Realizarea unor rezervoare cilindrice orizontale cu greutăți și, respectiv, consum minim de metal duce în mod inerent la grosimi minime de pereți și de funduri. În această situație, în mod deosebit în cazul presiunilor de pînă la 6 kgf/cm², care de fapt constituie frecvența cea mai mare, este necesară trecerea la fabricarea de funduri, mîner de coș ambutisate la rece, întrucît fundurile elipsoidale nu pot fi realizate la diametre mari și grosimi mici.

Ținînd seamă de concluziile sumare prezentate, este interesant de analizat ce spor de greutate și, respectiv, de consum suplimentar de metal apare în cazul în care greutatea minimă constituie un etalon de comparație pentru rezervoarele cilindrice orizontale sub presiune. Astfel, dacă s-ar adopta diametrele din DIN 6608 la volumele corespunzătoare, aplicînd metoda de dimensionare indicată în anexa 1, s-ar obține consumuri suplimentare de metal exprimate în procente față de greutatea minimă determinată, așa cum rezultă din tabela 4, pentru rezervoare din OL37.2K, pentru presiuni de lucru de 0,5 kgf/cm² și un adaos de coroziune de 1 mm.

Tabela 4

Capacitate, m³	D_1,* mm	D_2,** mm	$\frac{G_2^{**} - G_1^{*}}{G_2} \cdot 100$
1	1000	900	+22
5	1600	1500	+28,5
10	1600	1500	+25,5
16	1600	1800	+14
20	2000	1800	+20
25	2000	2000	+ 6,5
30	2000	2000	+ 1,5

* Conform DIN 6608
** Calculat la greutate minimă

În mod similar, dacă pentru o capacitate dată, de exemplu 10m³, s-ar folosi diametrele recomandate în GOST 9931—69, folosind metoda de calcul indicată în anexa 1, se obțin sporurile de greutate indicate în tabela 5, pentru rezervoare din OL37.2K cu un adaos de coroziune de 1 mm, la presiuni de calcul de 1 și 10 kgf/cm².

Sporuri de consum de metal de același ordin de mărime se obțin și în cazul tipodimensiunilor prevăzute în standardul britanic BS 3161—60.

Tabela 5

D, mm	P = 1 kgf/cm²	P = 10 kgf/cm²
1 600	+18,6%	+10,15%
1 800	+12,4%	+16,04%
2 000	+30,3%	+11,89%
2 200	+41,8%	+16,80%

Față de aceste exemple, se poate conclude că standardizarea rezervoarelor cilindrice orizontale sub presiune nu se poate face în condiții economice decît pe criteriul greutății minime, acest articol constituind o metodă de lucru ce trebuie să pună probleme atît beneficiarilor, cît și proiectanților și constructorilor de utilaje, atunci cînd stabilesc premisele unei standardizări optimizate pentru aceste rezervoare, întrucît un preț de achiziție minim, un ciclu de fabricație mai scurt și o economie maxim posibilă de metal constituie criterii ce trebuie să primeze într-o astfel de activitate.

Anexa 1

Relații de calcul utilizate:

1. Lungimea porțiunii cilindrice a recipientului:

$$L = \frac{C}{0{,}7585 \cdot D^2} 10^9 - 0{,}33312\ D$$

2. Dimensionarea la presiune interioară:

$$S = \frac{p \cdot D}{2\varphi \cdot \sigma_{ai} - p} + c$$

3. Alegerea porțiunii cilindrice H, a fundului elipsoidal, conform normei de tipodimensiuni MICM — N.T. 1552—68:

pentru: $s \leqslant 9$ se adoptă: $H = 35$
$s \leqslant 20$ $H = 50$
$s \leqslant 32$ $H = 65$
$s > 32$ $H = 75$

4. Calculul reacțiunii pe suport:

$$F = \frac{G_v + 2G_F + G_L}{2}$$

5. Amplasarea suporților

În urma unui studiu comparativ al mai multor posibilități de amplasare, s-a ales ca amplasare optimă valoarea maximă între:

$$A_1 = 0{,}5\ R$$

$$A_2 = H + 3s + \frac{B}{2} + 5$$

6. Alegerea lățimii suportului

Conform normei de tipodimensiuni MICM — NT 1557—68 s-a adoptat lățimea suportului în funcție de diametru, astfel:

pentru $D \leqslant 2000$ s-a ales $B = 200$ mm
$D > 2000$ $B = 250$ mm

7. Verificarea eforturilor de încovoiere longitudinale

7.1. Efortul unitar maxim de încovoiere în dreptul șeii:

$$\sigma_{long_1} = \pm \frac{1}{4} \frac{F \cdot L}{\pi \cdot R^2 (s-c)} \cdot K_1$$

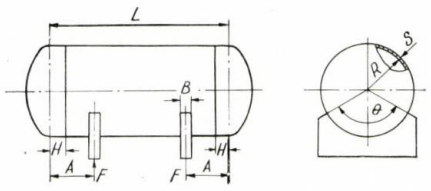


Fig. 2. Schița recipientului cu două suporturi tip șa.

de metal la realizarea rezervoarelor cilindrice orizontale sub presiune se află în zona capacităților de peste 4 m³ și la presiuni de pînă la 6 kgf/cm².

— Realizarea unor rezervoare cilindrice orizontale cu greutăți și, respectiv, consum minim de metal duce în mod inerent la grosimi minime de pereți și de funduri. În această situație, în mod deosebit în cazul presiunilor de pînă la 6 kgf/cm², care de fapt constituie frecvența cea mai mare, este necesară trecerea la fabricarea de funduri, mîner de coș ambutisate la rece, întrucît fundurile elipsoidale nu pot fi realizate la diametre mari și grosimi mici.

Ținînd seamă de concluziile sumare prezentate, este interesant de analizat ce spor de greutate și, respectiv, de consum suplimentar de metal apare în cazul în care greutatea minimă constituie un etalon de comparație pentru rezervoarele cilindrice orizontale sub presiune. Astfel, dacă s-ar adopta diametrele din DIN 6608 la volumele corespunzătoare, aplicînd metoda de dimensionare indicată în anexa 1, s-ar obține consumuri suplimentare de metal exprimate în procente față de greutatea minimă determinată, așa cum rezultă din tabela 4, pentru rezervoare din OL37.2K, pentru presiuni de lucru de 0,5 kgf/cm² și un adaos de coroziune de 1 mm.

Tabela 4

Capacitate, m³	D_1,* mm	D_2,** mm	$\frac{G_2^{**} - G_1^{*}}{G_2} \cdot 100$
1	1000	900	+22
5	1600	1500	+28,5
10	1600	1500	+25,5
16	1600	1800	+14
20	2000	1800	+20
25	2000	2000	+ 6,5
30	2000	2000	+ 1,5

* Conform DIN 6608
** Calculat la greutate minimă

În mod similar, dacă pentru o capacitate dată, de exemplu 10m³, s-ar folosi diametrele recomandate în GOST 9931—69, folosind metoda de calcul indicată în anexa 1, se obțin sporurile de greutate indicate în tabela 5, pentru rezervoare din OL37.2K cu un adaos de coroziune de 1 mm, la presiuni de calcul de 1 și 10 kgf/cm².

Sporuri de consum de metal de același ordin de mărime se obțin și în cazul tipodimensiunilor prevăzute în standardul britanic BS 3161—60.

Tabela 5

D, mm	P = 1 kgf/cm²	P = 10 kgf/cm²
1 600	+18,6%	+10,15%
1 800	+12,4%	+16,04%
2 000	+30,3%	+11,89%
2 200	+41,8%	+16,80%

Față de aceste exemple, se poate conclude că standardizarea rezervoarelor cilindrice orizontale sub presiune nu se poate face în condiții economice decît pe criteriul greutății minime, acest articol constituind o metodă de lucru ce trebuie să pună probleme atît beneficiarilor, cît și proiectanților și constructorilor de utilaje, atunci cînd stabilesc premisele unei standardizări optimizate pentru aceste rezervoare, întrucît un preț de achiziție minim, un ciclu de fabricație mai scurt și o economie maxim posibilă de metal constituie criterii ce trebuie să primeze într-o astfel de activitate.

Anexa 1

Relații de calcul utilizate:

1. Lungimea porțiunii cilindrice a recipientului:

$$L = \frac{C}{0{,}7585 \cdot D^2} 10^9 - 0{,}33312\ D$$

2. Dimensionarea la presiune interioară:

$$S = \frac{p \cdot D}{2\varphi \cdot \sigma_{ai} - p} + c$$

3. Alegerea porțiunii cilindrice H, a fundului elipsoidal, conform normei de tipodimensiuni MICM — N.T. 1552—68:

pentru: $s \leqslant 9$ se adoptă: $H = 35$
$s \leqslant 20$ $H = 50$
$s \leqslant 32$ $H = 65$
$s > 32$ $H = 75$

4. Calculul reacțiunii pe suport:

$$F = \frac{G_v + 2G_F + G_L}{2}$$

5. Amplasarea suporților

În urma unui studiu comparativ al mai multor posibilități de amplasare, s-a ales ca amplasare optimă valoarea maximă între:

$$A_1 = 0{,}5\ R$$

$$A_2 = H + 3s + \frac{B}{2} + 5$$

6. Alegerea lățimii suportului

Conform normei de tipodimensiuni MICM — NT 1557—68 s-a adoptat lățimea suportului în funcție de diametru, astfel:

pentru $D \leqslant 2000$ s-a ales $B = 200$ mm
$D > 2000$ $B = 250$ mm

7. Verificarea eforturilor de încovoiere longitudinale

7.1. Efortul unitar maxim de încovoiere în dreptul șeii:

$$\sigma_{long_1} = \pm \frac{1}{4} \frac{F \cdot L}{\pi \cdot R^2 (s-c)} \cdot K_1$$

7.2. Efortul unitar maxim de încovoiere la mijlocul distanței dintre suporți:

$$\sigma_{long_2} = \pm \frac{1}{4} \frac{F \cdot L}{\pi \cdot R^2 (s-c)} \cdot K_2$$

7.3. Verificarea eforturilor de încovoiere longitudinale:

$$\sigma_{long} + p \left(\frac{R}{2(s-c)} - 0{,}2 \right) \leqslant 0{,}85\, \sigma_{ai}$$

$$\sigma_{long} + p \left(\frac{R}{2(s-c)} - 0{,}2 \right) \leqslant \sigma_{ac}$$

8. Verificarea eforturilor unitare circumferențiale:

8.1. $L \geqslant 8R$

$$\sigma_{circ.1} = \frac{F}{4(s-c)\left(B + 1{,}56\sqrt{R(s-c)}\right)} - \frac{3}{2} \frac{F}{(s-c)^2} \cdot K_7$$

8.2. $L < 8R$

$$\sigma_{circ.2} = \frac{F}{4(s-c)\left(B + 1{,}56\sqrt{R(s-c)}\right)} - \frac{12\, F \cdot R}{4(s-c)^2} \cdot K_7$$

8.3. Verificarea efortului unitar circumferențial:

$$\sigma_{circ.} \leqslant 1{,}25\, \sigma_{ai}$$

9. Verificarea eforturilor unitare de forfecare tangențiale:

$$\tau = \frac{0{,}88\, F}{R(s-c)} \leqslant 0{,}8\, \sigma_{ai}$$

10. Verificarea eforturilor suplimentare în capac

10.1. Efortul unitar maxim de întindere din capac:

$$\sigma_{cap.} = \frac{F \cdot 0{,}40}{R(s-c)}$$

10.2 Verificarea efortului suplimentar în capac:

$$\sigma_{cap.} + p \left(\frac{R}{2(s-c)} - 0{,}2 \right) \leqslant 1{,}25\, \sigma_{ai}$$

11. Verificarea efortului unitar de compresiune în manta în zona de contact cu șaua:

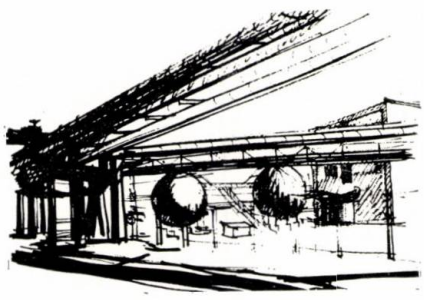
$$\sigma_{compr.} = \frac{0{,}77\, F}{(s-c)\left(B + 1{,}56\sqrt{R(s-c)}\right)} \leqslant \sigma_{ac}$$

Notații:

L — lungimea porțiunii cilindrice a recipientului (inclusiv părțile cilindrice ale fundurilor), mm;
C — volumul nominal al recipientului, m^3;
D — diametrul interior al recipientului, mm;
s — grosimea minimă de execuție a mantalei și fundului recipientului, mm;
c — adaos de uzură (coroziune, eroziune, abraziune), mm;
φ — coeficient de calitate a îmbinării;
σ_{ai} — eforturi unitare de încovoiere admisibile, kgf/mm^2;
σ_{ac} — eforturi unitare de compresiune admisibile, kgf/mm^2;
H — lungimea porțiunii cilindrice a fundului elipsoidal, mm;
F — reacțiunea pe suport, kgf;
G_v — greutatea virolei, kgf;
G_F — greutatea fundului, kgf;
G_L — greutatea cilindrului din recipient, kgf;
R — raza interioară a recipientului, mm;
B — lățimea suportului, în locul de rezemare, mm;
K_1, K_2 — coeficienți ce depind de amplasare, raza și lungimea recipientului;
K_7 — coeficient ce depinde de raportul $\frac{A}{R}$;
σ_{long}, $\sigma_{circ.}$, σ_{cap}, $\sigma_{compr.}$, τ — eforturi unitare definite în anexă, kgf/mm^2.

Bibliografie

1. Laithwaite, J. În: Brit. Chem. Eng. nr. 7, iul, 1970.
2. Laithwaite, J. În: Chem. Process Eng. nr. 10, oct. 1970.
3. Löbel, M. și colab.: Unele propuneri privind îmbunătățirea producției de utilaj chimic. În: Rev. chim. **4**, apr. 1971.



Gh. Cristian şi R. Z. Tudose

ASPECTE NOI ÎN CINETICA USCĂRII

Analiza mecanismului uscării este o problemă dificilă, datorită diversităţii caracteristicilor fizice şi chimice ale materialelor. Cu toate eforturile considerabile făcute, nu s-a reuşit să se prezinte o teorie unitară a uscării.

În ultimii treizeci de ani, un volum considerabil de cercetări au fost orientate în direcţia evaluării vitezei de uscare a diferitelor materiale. Lâkov [12] a elaborat o teorie a procesului de transfer simultan de căldură şi de masă în solide capilar poroase şi a efectuat o serie de cercetări experimentale asupra uscării.

Krischer şi Mahler [9] studiază mecanismul uscării unui solid capilar poros, examinînd coeficientul de transfer al apei în timpul perioadei constante a vitezei de uscare, fără să extindă studiul şi la perioada de scădere a vitezei de uscare, deşi pentru evaluarea timpului de uscare analiza cantitativă a perioadei de scădere a vitezei este mai importantă decît perioada vitezei constante.

Modul în care se desfăşoară procesul de uscare este determinat de mecanismul deplasării umidităţii în interiorul materialului, de energia necesară evaporării ei, precum şi de mecanismul transferului umidităţii de pe suprafaţa materialului în mediul ambiant, prin stratul-limită exterior.

În această lucrare se face o prezentare a celor mai noi cercetări efectuate asupra cineticii procesului de uscare. Se discută factorii care influenţează uscarea materialelor şi se analizează cercetările teoretice şi experimentale cu privire la viteza procesului în cele trei perioade distincte şi modul cum variază temperatura şi umiditatea locală a materialelor în timpul uscării.

1. Factorii care influenţează procesul de uscare

Dintre aceşti factori, cei mai importanţi sînt:
— legătura dintre umiditate şi material;
— proprietăţile materialului ;
— forma şi temperatura materialului ;
— natura şi parametrii agentului de uscare (umiditate, temperatură şi condiţii hidrodinamice).

Legătura dintre umiditate şi material

În timpul procesului de uscare, datorită eliminării umidităţii din material, se distruge legătura umiditate — material şi, în acest scop, se consumă o anumită cantitate de energie. De aceea, este util să se dispună de o clasificare a formelor de legătură bazată pe intensitatea energiei care leagă umiditatea cu materialul. Din acest punct de vedere se pot distinge trei forme (schema lui Rebinder) [10]:
— legătura chimică;
— legătura fizico-chimică;
— legătura mecanică.

Umiditatea legată chimic este reţinută cel mai puternic şi nu se elimină din material în timpul procesului de uscare, deoarece energia de legătură care o caracterizează este de ordinul energiilor unei reacţii chimice.

Umiditatea legată fizico-chimic este reţinută prin adsorbţie şi osmoză şi este de intensitate medie.

Prin umiditate legată mecanic se înţelege umiditatea conţinută în orice proporţie în capilarele materialului sau la suprafaţa lui [2]. Ea este reţinută de forţe capilare şi de suprafaţă, iar îndepărtarea ei se face cel mai uşor.

Proprietăţile materialului

Toate materialele umede se pot împărţi în trei categorii:
— corpuri coloidale, adică geluri elastice, care prin eliminarea umidităţii conţinute îşi modifică considerabil dimensiunile (se contractă), dar îşi păstrează proprietăţile elastice;
— corpuri capilaro-poroase sau geluri fragile; acestea sînt materiale care prin eliminarea umidităţii conţinute se comprimă foarte puţin şi pot fi transformate în pulbere;
— corpuri coloidale capilaro-poroase, adică materiale care au proprietăţile primelor două categorii de corpuri, pereţii capilarelor sînt elastici şi cînd elimină umiditatea îşi modifică dimensiunile.

Deoarece mecanismul deplasării umidităţii în corpurile coloidale se deosebeşte radical de mecanismul deplasării umidităţii în corpurile capilaro-poroase, analiza vitezei de uscare trebuie făcută separat pentru aceste corpuri.

Natura şi parametrii agentului de uscare

Agenţii de uscare cei mai folosiţi sînt: aerul cald, gazele de ardere şi aburul supraîncălzit. Toei şi colaboratorii [23] au studiat efectul compoziţiei fazei gazoase asupra vitezei de uscare a unui solid poros. Ei au constatat că în cazul uscării cu abur supraîncălzit perioada constantă a vitezei de uscare continuă peste conţinutul critic de umiditate corespunzător uscării cu aer. Perioada de scădere a vitezei de uscare a fost, de asemenea, afectată de compoziţia fazei gazoase. S-a observat că scăderea vitezei de uscare, la acelaşi conţinut de apă, este mai mare după cum creşte procentul de abur în amestec, iar valoarea maximă a fost obţinută pentru abur supraîncălzit pur, ceea ce a dus la ideea că se poate reduce timpul de uscare prin folosirea ca agent de uscare a aburului supraîncălzit (fig. 1).

Parametrii agentului de uscare influenţează nu numai viteza de uscare, ci şi valoarea umidităţii critice a materialului, precum şi proprietăţile tehnologice şi calitatea materialului.

Creşterea temperaturii aerului de la 15 la 45°C face ca intensitatea uscării unor plăci ceramice să crească de aproximativ 2,5 ori în perioada constantă a vitezei de uscare.

Mărirea vitezei aerului face să crească sensibil intensitatea uscării în prima perioadă, dar are o

nfluenţă mult mai mică la sfîrşitul procesului de uscare.

Creşterea umidităţii relative a aerului face ca viteza de uscare să se micşoreze atît în prima perioadă, cît şi în a doua. La temperaturi joase ale agentului de uscare, influenţa umidităţii relative se manifestă numai în perioada vitezei constante de uscare.

2. Viteza de uscare a materialelor umede

Procesul de uscare a materialelor se caracterizează prin curba de uscare (relaţia grafică între umiditatea materialului şi timp) sau curba vitezei de uscare (relaţia grafică între viteza de uscare şi umiditatea materialului). După forma curbelor întregul proces de uscare se împarte în două perioade:

— perioada constantă a vitezei de uscare ;

— perioada cu viteză descrescătoare.

Pentru materialele cu structură mai complexă, perioada descrescătoare se împarte, la rîndul ei, în două părţi distincte, pe care le vom denumi prima şi a doua perioadă de scădere a vitezei de uscare. Forma curbelor pentru aceste perioade poate fi diferită. Majoritatea materialelor se pot încadra într-una dintre următoarele şase tipuri (fig. 2) [10].

Cea mai simplă este o dreaptă care trece prin punctul corespunzător umidităţii critice şi umidităţii de echilibru. Acest tip de curbă se obţine în cazul uscării probelor subţiri şi cu pori mari (hîrtie, carton subţire etc.).

Primele trei tipuri de curbe ale vitezei de uscare (curbele *1*, *2* şi *3*) au un singur punct critic, o singură umiditate critică şi o singură perioadă de scădere a vitezei de uscare. Materialele cu structură mai complexă au în perioada a doua curbe mai complicate pentru viteza de uscare. Astfel, la început scăderea vitezei se poate realiza după o dreaptă, după care devine o curbă cu convexitatea spre axa absciselor. Acest tip de curbă se obţine la uscarea argilei (curba *4*).

Scăderea vitezei de uscare se poate face la început după o curbă cu convexitatea îndreptată spre axa absciselor, şi apoi după o curbă cu convexitatea îndreptată spre axa ordonatelor (curba *5*).

La materialele care prezintă astfel de curbe ale vitezei de uscare (curbele *4*, *5* şi *6*) se obţine un al doilea punct critic, respectiv a doua umiditate critică, care marchează trecerea de la prima perioadă de scădere a vitezei de uscare la cea de-a doua.

Forma diferită a curbelor în perioada de scădere a vitezei de uscare se explică prin modul cum este legată umiditatea cu materialul şi prin mecanismul diferit al îndepărtării ei [10]. Se consideră că apariţia unor puncte de inflexiune pe curbele vitezei de uscare, în perioada de scădere a acesteia, poate fi explicată prin modificarea raportului dintre rezistenţele procesului.

a. *Perioada constantă a vitezei de uscare*

În perioada constantă, uscarea are loc prin difuziunea vaporilor de la suprafaţa saturată a materialului prin filmul-limită din exteriorul granulei. Viteza difuziunii interne a umidităţii este mai mare în comparaţie cu viteza difuziunii externe, deci asigură trecerea unei cantităţi suficiente de umiditate din interiorul materialului spre suprafaţă. De aceea,

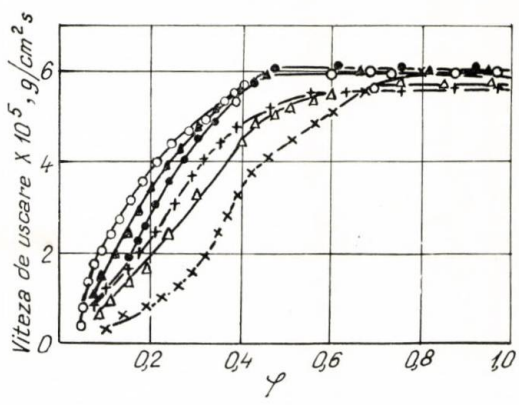


Fig. 1. Efectul compoziţiei fazei gazoase asupra curbei vitezei de uscare:

	Comp. gaz, %		t; C	G
	aer	apă		
×	100	0	51,1	0,203
Δ	80	20	91,1	0,0845
+	60	40	105,6	0,0691
●	40	60	115,8	0,0584
▲	20	80	123,0	0,0563
○	0	100	128,7	0,0543

uscarea în perioada constantă a vitezei este determinată de viteza de evaporare a umidităţii de pe suprafaţa liberă a materialului şi de viteza de difuziune a vaporilor prin filmul-limită exterior.

Presiunea vaporilor de deasupra suprafeţei materialului este egală cu presiunea lor deasupra lichidului pur şi viteza de uscare nu depinde nici de grosimea stratului de material, nici de umiditatea lui iniţială, ci depinde de parametrii agentului de uscare şi de condiţiile hidrodinamice.

Temperatura suprafeţei materialului rămîne constantă în această perioadă, mărimea ei depinzînd de intensitatea transferului de căldură [18]. Dacă căldura este transferată numai prin convecţie, în absenţa altor efecte termice, temperatura suprafeţei materialului se apropie de temperatura termometrului umed. Dacă căldura este transferată prin radiaţie, conducţie sau o combinaţie a acestora, temperatura suprafeţei saturate este cuprinsă între temperatura termometrului umed şi temperatura agentului de uscare. În aceste condiţii, transferul de căldură este intens şi rezultă o mărire a vitezei de uscare.

b. *Prima perioadă de scădere a vitezei de uscare*

Studiul mecanismului uscării în prima perioadă de scădere a vitezei şi-a propus să precizeze dacă difuziunea umidităţii prin material se face în stare lichidă, în stare de vapori sau sub ambele stări [17, 28—30].

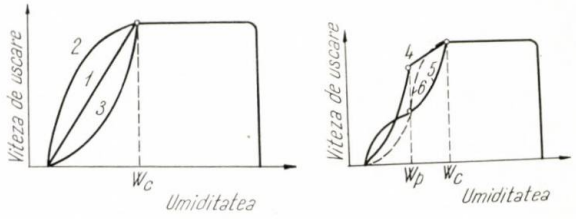


Fig. 2. Curbe tipice ale uscării materialelor.

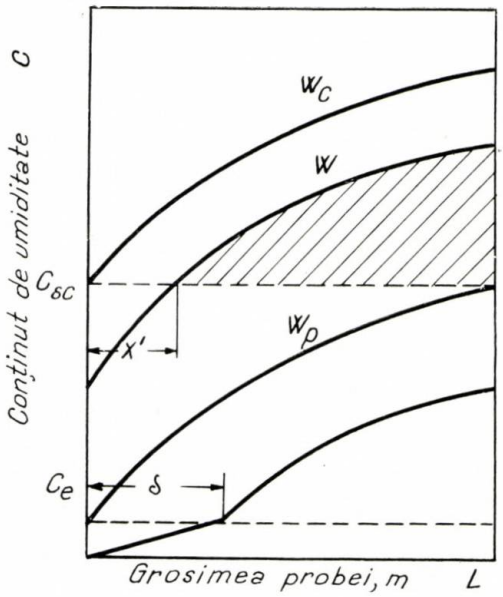


Fig. 3. Model schematic al mecanismului uscării stratului în timpul primei perioade de scădere a vitezei de uscare.

G a r s i d e și colaboratorii [3], studiind procesul de uscare a îngrășămintelor cu conținut scăzut de umiditate, au ajuns la concluzia că deplasarea umidității este predominantă în stare de vapori. Mecanismul propus constă în faptul că vaporii difuzează din interiorul materialului, de la un front situat între zona uscată și zona umedă.

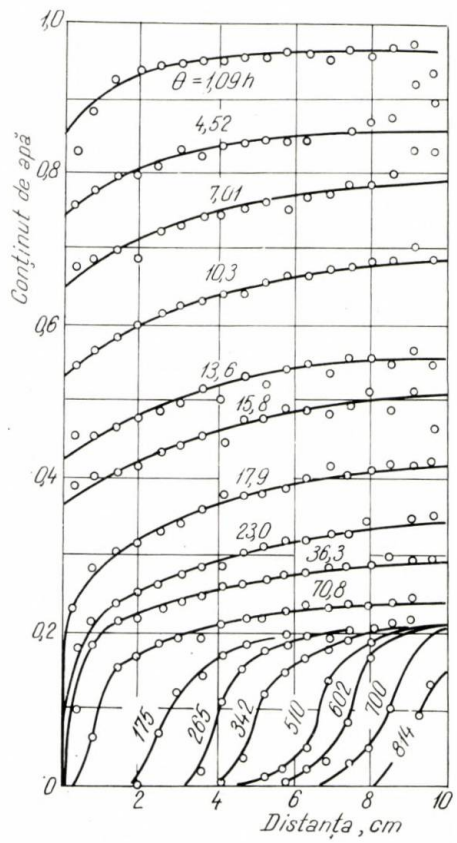


Fig. 4. Distribuția conținutului de apă.

T o e i și H a y a s h i [22] au propus un alt model pentru mecanismul uscării straturilor de materiale neadsorbante (fig. 3).

Distribuția umidității la sfîrșitul perioadei constante de uscare și începutul primei perioade de scădere a vitezei este reprezentată prin curba w_c. Distribuția umidității la care începe a doua perioadă de scădere a vitezei de uscare este reprezentată prin curba w_p. Conținutul de umiditate la suprafață devine conținut de umiditate la echilibru la al doilea conținut critic de umiditate.

Prima perioadă de scădere a vitezei este situată la conținutul de umiditate intermediar între w_c și w_p. Este unanim considerat că viteza constantă a uscării corespunde evaporării umidității pe suprafață și migrării acesteia, în stare lichidă, spre exterior. Viteza transferului, sub conținutul critic de umiditate, descrește și este mai mică decît viteza de evaporare la suprafață. În acest caz, evaporarea are loc în interiorul materialului solid. Evaporarea internă are loc în regiunea O la x', (fig. 3), în care conținutul de umiditate a devenit mai mic decît C_{sc}. În același timp, în regiunea de la x' la L, în care conținutul de umiditate rămîne mai mare decît C_{sc}, nu are loc evaporarea internă și predomină transferul umidității sub formă lichidă. În această regiune, mecanismul de transfer al umidității este la fel ca în perioada constantă a vitezei de uscare.

S-a stabilit [22] că stadiul care controlează viteza în timpul primei perioade de scădere a acesteia este rezistența la transferul de masă prin filmul de aer de la suprafața materialului și în regiunea O la x', în care umiditatea este transferată în stare de vapori.

Prin compararea curbelor de distribuție a umidității în procesul de uscare a materialelor adsorbante și neadsorbante dispuse sub formă de straturi, s-a stabilit existența unor deosebiri care constau în mărimea conținutului critic de umiditate și în forma curbelor de distribuție a umidității [24].

În scopul stabilirii mecanismului uscării unui solid capilar poros, T o e i și O k a z a k i [25] au cercetat uscarea a două bucăți de faianță neglazurată, cu dimensiunile $100 \times 40 \times 30$ mm, într-un canal de uscare. Determinarea distribuției umidității s-a făcut prin măsurarea capacității electrice.

Curbele de distribuție a umidității obținute în acest mod sînt prezentate în figura 4.

Pe baza distribuției umidității, s-a calculat curba vitezei de uscare (fig. 5). Tot pe această figură s-a trecut și variația temperaturii suprafeței și a bazei probei, în funcție de conținutul de umiditate. Se poate observa că în timpul perioadei constante de uscare temperatura a rămas constantă, iar diferența de temperatură între suprafață și bază a fost de 1°C. În perioada de scădere a vitezei, temperatura crește și diferența între cele două temperaturi, suprafață și bază, după 40 de ore a fost de 2°C. Astfel, s-a considerat că procesul de uscare în perioada de scădere a vitezei este izoterm.

Datorită faptului că temperatura probei este constantă în timpul primei perioade a vitezei de uscare și conținutul local de apă la suprafață, φ_s este aproximativ egal cu conținutul local critic de apă, φ_c, s-a considerat, pentru simplificarea problemei, că

transferul umidității în stare lichidă are loc pentru $\varphi > \varphi_c$ și transferul vaporilor sau evaporarea internă are loc pentru $\varphi \leqslant \varphi_c$. S-a stabilit că scăderea vitezei de uscare este determinată de rezistența transferului vaporilor prin solidul poros.

Pe baza cercetărilor efectuate s-a propus un model pentru reprezentarea mecanismului uscării unui solid capilar poros.

Conform modelului prezentat în figura 6 solidul este separat în trei zone: zona uscată, zona de evaporare internă și zona de transfer al apei.

Autorii citați nu prezintă în lucrările lor cauza și mecanismul formării zonelor și evoluția acestora în tot timpul uscării. Ei au prezentat ecuațiile corespunzătoare fiecărei zone, ecuații care au fost rezolvate cu ajutorul condițiilor inițiale și al condițiilor-limită.

O problemă dificilă în analiza procesului de uscare o constituie rezolvarea sistemului de ecuații diferențiale ce descriu procesul simultan de transfer de căldură și masă [6, 13].

Lucrări care se ocupă de găsirea unor soluții analitice au fost efectuate de L â k o v și M i k h a i l o v [11]. Aceste lucrări au fost limitate la cazul coeficienților de transfer constanți. În realitate, coeficienții de transfer sînt variabili și, în plus, distanța x' (fig. 3), se deplasează continuu în această perioadă. Din această cauză, posibilitatea de a se analiza o astfel de problemă este foarte dificilă.

Pentru simplificarea sistemului de ecuații diferențiale, T o e i și H a y a s h i [21] au adoptat o „pseudostare staționară" conform căreia, în prima perioadă de scădere a vitezei de uscare, umiditatea difuzează numai în stare de vapori.

Pe baza acestei simplificări și plecînd de la ecuația de transfer al vaporilor, s-a obținut următoarea expresie pentru viteza de uscare a straturilor de materiale neadsorbante în prima perioadă de scădere a vitezei [21]:

$$-\frac{dW}{d\theta}\varphi L = \frac{k_g}{R_w T}(p_w - p_a)\left\{1 - \frac{k_g'}{M \coth\{Kf(X')\} + k_g'}\right\} \quad (1)$$

în care:

$$k_g' = k_g\left[1 - \left(\frac{C_s}{C_{sc}}\right)^m\right]$$

$$M = \frac{D_v \varepsilon_0}{L}\sqrt{K}\sqrt{\frac{A-D}{a}}\ ;\quad X' = 1 - \frac{x'}{L} \quad (2)$$

$$K = \frac{4(1-\varepsilon)k_w}{d_p C_{sc}}\ ;\quad A = C_m;\quad D = C_{mc} - C_{sc};$$

$$a = \frac{\rho'}{\rho} = \frac{\text{densitatea volumică a stratului}}{\text{densitatea solidului uscat}}\ ;$$

m — coeficient.

Viteza de uscare calculată cu ecuația (1) a fost comparată cu viteza determinată experimental, obținîndu-se o bună concordanță (fig. 7) [21].

A fost obținută o expresie de calcul pentru viteza de uscare a materialelor adsorbante, prin trecerea agentului de uscare prin strat [7, 8].

c. *Perioada a doua de scădere a vitezei de uscare*

S-a arătat că perioada a doua de scădere a vitezei de uscare începe în momentul cînd conținutul de umiditate a suprafeței se reduce și atinge concentrația

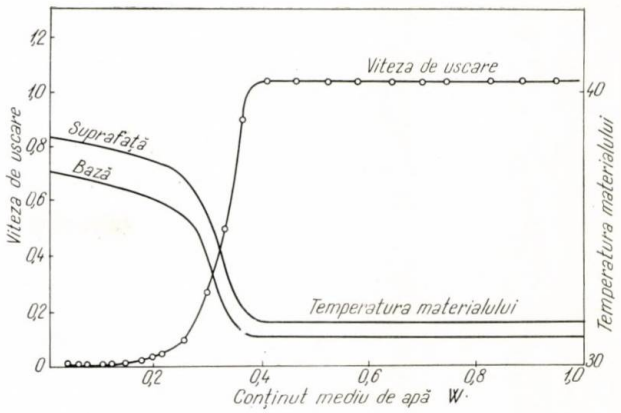


Fig. 5. Curba caracteristică a vitezei de uscare.

umidității de echilibru [22]. Conținutul mediu de umiditate la acest timp este numit al doilea conținut critic de umiditate, w_p. După acest punct critic, planul de evaporare se deplasează în interiorul stratului, astfel că apare în strat o zonă uscată și o zonă umedă. Pe baza cercetărilor efectuate s-a propus un model pentru procesul de uscare în perioada a doua de scădere a vitezei (fig. 8) [19].

Pe baza modelului propus, materialul este separat în două zone, zona uscată și zona umedă, iar evaporarea are loc la limita dintre cele două zone. Vaporii ajung la suprafață prin difuziune prin zona uscată.

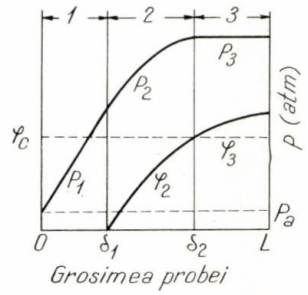


Fig. 6. Reprezentarea modelului propus de T o e i și O k a z a k i [25]:
1 — zonă uscată; *2* — zonă de evaporara; *3* — zonă umedă.

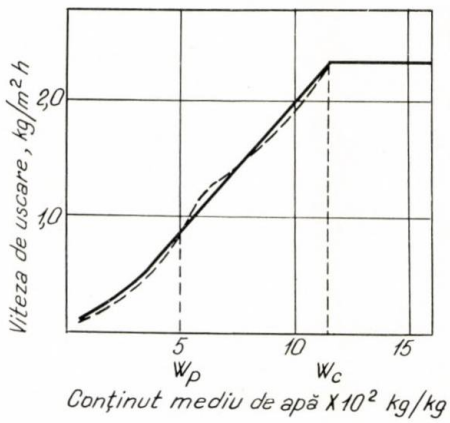


Fig. 7. Comparație între curba vitezei de uscare experimentală și cea calculată (material: nisip, $t_a = 70°C$, $H_a = 0{,}0076$, $V_a = 5{,}15$ m/s):
——— experimental; — — — calculat.

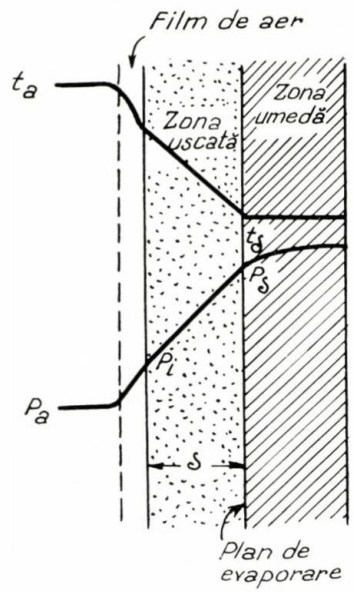


Fig. 8. Model schematic pentru perioada a doua de scădere a vitezei de uscare.

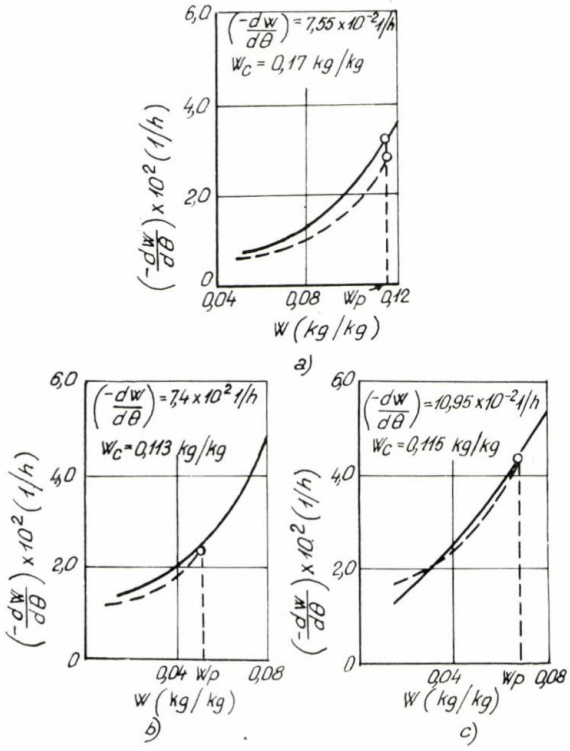


Fig. 9. Comparație între curba vitezei de uscare calculată și cea experimentală:
a — material: polimetacrilat de metil, $t_a = 71°C$, $H_a = 0,0113$, $V_a = 1,8$ m/s, $L = 0,03$ m; *b* — material: nisip, $t_a = 95°C$, $H_a = 0,0076$, $V_a = 5,63$ m/s, $L = 0,03$ m; *c* — material: $CaCO_3$, $t_a = 90°C$, $H_a = 0,0076$, $V_a = 5,58$ m/s, $L = 0,03$ m.

Grosimea zonei uscate crește pe măsură ce procesul de uscare avansează. Uscarea se consideră încheiată în momentul în care umiditatea la baza stratului atinge umiditatea de echilibru.

Plecînd de la acest model al procesului de uscare, s-a obținut următoarea expresie pentru viteza de uscare în perioada a doua de scădere a vitezei [27]:

$$-\frac{dW}{d\theta}\rho'_L = \frac{1}{r_p}\left(\frac{(t_a - t_p)}{\frac{1}{\alpha_p} + \frac{L}{\lambda_e}\left\{1 - \left(\frac{w}{w_p}\right)\right\}^{1/n}}\right) \quad (3)$$

Valorile vitezei de uscare calculate cu ecuația (3) au fost comparate cu valorile determinate experimental, obținîndu-se o bună concordanță (fig. 9).

Admițînd că transferul de masă în zona umedă are loc în același mod ca și în prima perioadă de scădere a vitezei, s-a obținut următoarea expresie pentru viteza de uscare:

$$-\frac{dW}{d\theta}\rho'_L = \frac{1}{R_w T}\left(\frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{\delta}{\varepsilon D_v}}\right)(p_w - p_a) \times \times\left\{1 - \frac{a'}{N\coth\{\sqrt{K}f(\Delta)\} + a'}\right\} \quad (4)$$

în care:

$$f(\Delta) = \varphi(\Delta) - \varphi(X); \quad \Delta = 1 - \frac{\delta}{L}; \quad X = 1 - \frac{x}{L};$$

$$\varphi(X) = L\sqrt{\frac{1}{\varepsilon D_v}}\int_D^x C(X)\,dX$$

$$a' = \left(1 - \frac{C_e}{C_{sc}}\right)\left(\frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{\delta}{\varepsilon D_v}}\right) \quad (5)$$

$$K = \frac{4(1-\varepsilon)}{d_p C_{sc}} k_w; \quad N = \sqrt{\varepsilon D_v K C_e}$$

Curba vitezei de uscare calculată cu ecuația (4) a fost comparată cu cea determinată experimental, obținîndu-se o bună concordanță (fig. 7).

B o t e s [1], referindu-se la frontul de evaporare ce se formează în material, afirmă că acesta se retrage treptat în interior, iar temperatura planului de evaporare este temperatura termometrului umed corespunzătoare agentului de uscare.

N i s s a n și colaboratorii [14—16] consideră că temperatura planului de evaporare rămîne constantă în timpul procesului de uscare și o denumesc „pseudotemperatura termometrului umed". T o e i și H a y a s h i [19, 21] au stabilit că temperatura planului de evaporare rămîne aproape constantă și se apropie asimptotic de o temperatură t_p. Pe baza modelului propus pentru mecanismul uscării în perioada a doua de scădere a vitezei de uscare a fost obținută o ecuație pentru temperatura planului de evaporare, t_δ [21].

3. Distribuția temperaturii materialului în timpul procesului de uscare

Pentru determinarea distribuției temperaturii în timpul procesului de uscare a straturilor de materiale, s-au folosit containere speciale din polietilenă. Cu

ajutorul a zece termocupluri din cupru constantan fixate la diferite adîncimi ale stratului s-au putut măsura temperaturile locale și variația lor în timpul uscării [21].

Pe baza datelor experimentale obținute s-a trasat grafic variația temperaturii materialului în funcție de timp, la diferite adîncimi ale stratului (fig. 10).

Pe baza rezultatelor se pot constata următoarele:

— în timpul perioadei constante de uscare temperatura materialului rămîne aproape constantă și egală cu temperatura termometrului umed;

— după conținutul critic de umiditate temperatura începe să crească. În timpul primei perioade de scădere a vitezei de uscare gradientul de temperatură rămîne constant. După al doilea conținut critic de umiditate apare zona uscată și zona umedă, astfel că temperatura zonei uscate crește rapid și devine egală cu temperatura agentului de uscare, iar temperatura zonei umede rămîne aproximativ constantă sau prezintă o ușoară creștere, tinzînd asimptotic spre temperatura t_p.

Pentru determinarea distribuției temperaturii stratului format din materiale granulare, s-a folosit ecuația conductivității termice aplicată la zona uscată și la zona umedă [20]. Rezolvarea acestei ecuații s-a făcut prin metoda bilanțului termic integral, sugerată de G o o d m a n [4, 5].

Relația între temperatura materialului și conținutul de umiditate în perioada a doua de scădere a vitezei, pentru condiții staționare, a fost determinată în două cazuri [26]:

a) cînd căldura sensibilă a vaporilor rezultați în procesul de uscare poate fi neglijată;

b) cînd căldura sensibilă a vaporilor nu poate fi neglijată (cazul cînd umiditatea materialului o constituie substanțe cu căldură latentă de evaporare mică).

În primul caz s-a obținut următoarea ecuație pentru temperatura materialului:

$$\frac{dt_m}{dw} = \left[r_m - \frac{(t - t_m)}{(t - t_w)} \frac{r_w F_c}{F} \right] / (c_p + c_w w). \qquad (6)$$

Relația dintre temperatura materialului și conținutul de umiditate poate fi obținută prin rezolvarea numerică a ecuației (6) prin metoda Runge — Kutta. Se mai poate obține relația între temperatura materialului și timpul de uscare printr-un procedeu similar aceluia prin care a fost obținută ecuația (6), dar calculul este mult mai complicat.

Pentru cazul în care conținutul critic de umiditate este mic și făcînd aproximația că $r_m \simeq r_w$, s-a obținut următoarea relație între temperatura materialului și conținutul de apă:

$$(t - t_m) = (t - t_w) \left[\frac{r_w F - c_p (t - t_w) (F/F_c)}{F_c r_w - c_p (t - t_w)} \right]^{\frac{F_c r_w}{c_p (t - t_w)}}. \qquad (7)$$

Dacă conținutul critic de umiditate este mare, $c_w w$ nu poate fi neglijat și, făcînd aceeași aproximație, se obține următoarea soluție aproximativă a ecuației (6):

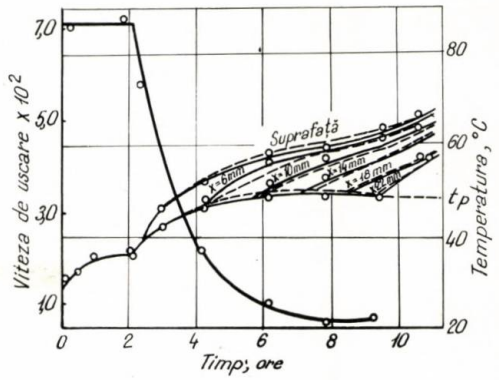


Fig. 10. Curbe de distribuție a temperaturii (material: polimetacrilat de metil, $t_a = 71°C$, $H_a = 0{,}0113$, $V_a = 1{,}8$ m/s, $L = 0{,}03$ m):
——— experimental; — — — calculat.

$$(t - t_m) = (t - t_w) \left[\frac{r_w F}{r_w F_c - (c_p + c_w w)(t - t_w)} - \right.$$

$$\left. - \left\{ \frac{(c_p + c_w w_c)(t - t_w)}{r_w F_c - (c_p + c_w w_c)(t - t_w)} \right\} \left\{ \frac{F (c_p + c_w w_c)}{F_c (c_p + c_w w)} \right\}^{\frac{F_c r_w}{(c_p + c_w w_c)(t - t_w)}} \right] \qquad (8)$$

În cel de-al doilea caz, cînd căldura sensibilă a vaporilor nu poate fi neglijată, s-a obținut următoarea expresie pentru temperatura materialului:

$$(t - t_m) = A \sum_{k=1}^{3} \frac{a^k}{n - k} + B \cdot a^n \qquad (9)$$

în care:

$$A = (r_w F_c / c_p \cdot \ln D)$$

$$D = \{c_{pv} (t - t_w) + r_w\} / r_w$$

$$B = \frac{D}{(D-1)^n} (t - t_w) - \frac{r_w F_c}{c_p \ln D} \sum_{k=1}^{3} \frac{1}{n - k} \left(\frac{D - 1}{D} \right)^k$$

$$a = (D^{F/F_c} - 1) / D^{F/F_c}; \quad n = c_{pv} F_c / c_p \cdot \ln D$$

4. Distribuția umidității materialului în timpul procesului de uscare

Distribuția umidității în procesul de uscare a fost studiată pentru materiale granulare și prafuri: polimetacrilat de metil, nisip, sfere de sticlă, PVC, alumină activată, $CaCO_3$, $BaSO_4$, talc și litopon [19, 20]. În urma cercetărilor experimentale s-a ajuns la concluzia că forma curbelor de distribuție a umidității este complicată și variază cu caracteristicile materialului (fig. 11).

Din curbele de distribuție a umidității se pot constata următoarele:

— în apropierea conținutului critic de umiditate, forma curbei de distribuție a umidității devine aproape parabolică;

— sub conținutul critic de umiditate curbele de distribuție a umidității își mențin forma lor parabolică;

— în perioada a doua de scădere a vitezei de uscare, distribuția umidității poate fi clasificată în trei tipuri:

a) așa cum se poate vedea în figura 11 (*a*), planul de evaporare se retrage sub formă de trepte

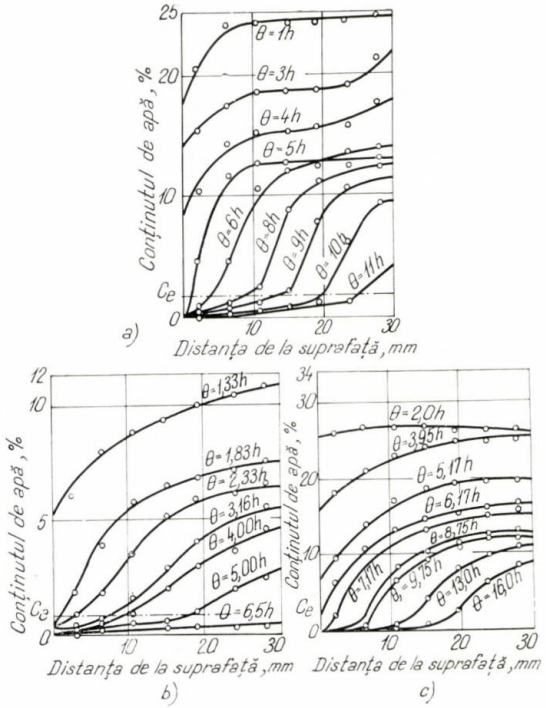


Fig. 11. Curbe de distribuție a umidității:
a — material: polimetacrilat de metil, $t_a = 70°C$, $H_a = 0{,}0113$, $V_a = 1{,}7$ m/s, $L = 0{,}03$ m; *b* — material: nisip, $t_a = 95°C$, $H_a = 0{,}0076$, $V_a = 5{,}6$ m/s, $L = 0{,}03$ m; *c* — material: talc, $t_a = 87°C$, $H_a = 0{,}0058$, $V_a = 2{,}3$ m/s, $L = 0{,}03$ m.

spre interiorul stratului ; acest tip de distribuție a umidității se întîlnește în cazul uscării straturilor de polimetacrilat de metil și alumină activată;

b) al doilea tip de distribuție a umidității corespunde celui prezentat în figura 11 (*b*), în care planul de evaporare se retrage în interiorul stratului după parabole care pe anumite domenii sînt drepte; acest tip de distribuție a fost stabilit pentru uscarea stratului de nisip;

c) în figura 11 (*c*) se dă al treilea tip de distribuție a umidității, conform căreia planul de evaporare se retrage în interiorul stratului după parabole paralele; acest tip de distribuție a fost stabilit pentru uscarea straturilor din sfere de sticlă, praf fin de PVC și unele substanțe anorganice, ca: $BaSO_4$, $CaCO_3$, talc, oxid de titan și litopon.

Notații

C — conținutul local de umiditate, kg/kg solid uscat;
C_e — conținutul de umiditate la echilibru, kg/kg solid uscat;
C_m — conținutul de umiditate la baza stratului, kg/kg;
C_s — conținutul de umiditate la suprafață, kg/kg solid uscat;
c_p — căldura specifică, J/kg. grd;
c_w — căldura specifică a apei, J/kg. grd;
d_p — diametrul particulelor, m;
D_v — coeficientul de difuziune a vaporilor de apă în aer, m^2/h;
F — conținutul de umiditate liberă;
F_c — valoarea lui F la conținutul critic de umiditate;
G — viteza masică a aerului, kg/m^2. h;
H_a — umiditatea aerului, kg/kg aer uscat;
k_g — coeficient de transfer de masă, kg/m^2 h. atm;
k_w — coeficient de evaporare;
L — grosimea stratului, m;
m și n — coeficienți;
p_a — presiunea vaporilor de apă în aer, atm;
p_w — presiunea vaporilor de apă la saturație, atm;
R_w — constanta gazelor pentru vapori de apă = 41,7 kg.m/°K. kg;
T — temperatura absolută, °K;
r — căldura latentă de evaporare, J/kg;
t — temperatura agentului de uscare, °C;
t_m — temperatura materialului, °C;
t_w — temperatura termometrului umed, °C;
V_a — viteza aerului, m/s;
w — conținutul mediu de apă, kg/kg material uscat;
w_c — primul conținut critic de umiditate, kg/kg solid uscat;
w_p — al doilea conținut critic de umiditate, kg/kg solid uscat;
W — cantitatea de umiditate îndepărtată, kg/kg;
x — grosimea stratului, m;
α — coeficient de transfer de căldură, W/m^2. grd;
δ — grosimea zonei de uscare, m;
ε — porozitatea stratului;
λ_e — conductivitatea termică efectivă a stratului, W/m. grd;
ρ' — densitatea volumică a stratului uscat, kg/m^3;
ρ — densitatea solidului umed, kg/m^3;
φ — conținutul local de apă sau fracția volumică relativă a apei la volumul total al porilor, cm^3 apă/cm^3 pori;
θ — timp, h.

Indici

a — aer;
c — valoarea pentru w_c ;
p — valoarea pentru w_p;
i — interfață;
v — vapori.

Bibliografie

1. Botes, M. F. În: Chem. Eng. Progr., **56**, 52, 11, 1960.
2. Dăscălescu, A., Uscarea, Ed. tehnică, București, 1964.
3. Garside, J., Lord, L. W. și Reagon, R. În: Chem. Eng. Sc. **27**, 1970 p. 1 133.
4. Goodman, T. R. În: Trans A. S. M.E. (Heat Transfer), **80**, 1958, p. 335.
5. Goodman, T. R. și Shea, J. J. În: Trans. A.S.M.E., (Appl. Mech.), **27**, 1960, p.16.
6. Harmaty, T. Z. În: Ind. Eng. Chem., Fundamentlas, **8**, nr. 1, 1969, p. 92.
7. Hiraoka, M. și Toei, R., Memoirs Fac. Eng., Kyoto Univ., **24**, 1962, p. 170.
8. Hiraoka, M. și Toei, R., Ibid., **24**, 1962, p. 182.
9. Krischer, O. și Mahler, K. În: V.D.I. Forsch. nr. 473, 1959.
10. Lâkov, A. V., Teoria uscării, Ed. de stat pentru arhitectură și construcții, 1954.
11. Luikov, A. V. și Mikhailov, Y., Theory of Energy and Mass, Transfer S.U.A., 1960.
12. Luikov, A. V. Heat and Mass Transfer in Capillary porous Bodies, Pergamon Press, Oxford, 1966.
13. Morgan, P. R. și Yerazunis, S. În: A.I.Ch.E.J., **13**, nr. 1, 1967, p. 132.
14. Nissan, A. H., Kaye, W. G. și Bell, J. R. În: A.I.Ch.E.J. **5**, 1959, p. 103.
15. Nissan, A. H. și Bell, J.R. ibid., **5**, 1959, p. 344.
16. Nissan, A. H., George, H. H. Jr. și Bolles, T.V., ibid **6**, 1960, p. 406.
17. Newitt, D. M., Nagara, P. Na. și Papadopowlus, A. L. În: Trans. Inst. Chem. Engrs., **38**, 1960, p. 273.
18. Perry, H. I., Chemical Engineers, Handbook, Fourth Ed. 1963.
19. Toei, R. și Hayashi, S. În: Memoirs Fac. Eng., Kyoto Univ., **25**, 1963, p. 457.
20. Toei, R. și Hayashi, S. Ibid **26**, 1964, p. 208.
21. Toei, R. și Havashi, S., Ibid, **27**, 1965, p. 303.
22. Toei, R. și Hayashi, S. Ibid **27**,, 1965, p. 218.
23. Toei, R., Okazaki, M., Kimura, M. și Kubota, K. În: Chem. Eng. (Japan), **30**, 1966, p. 949.
24. Toei, R. și Hayashi, S., Colloques Int. du Centre National de la Recherche Scientifique, nr. 160, 1967 p. 165.
25. Toei, R. și Okazaki, M. În: J. Eng. Phy., **19**, nr. 3, 1970, p. 464.
26. Toei, R., Hayashi, S. și Okazaki, M. În: Memoirs Fac. Eng., Kyoto Univ., **25**, 1963, p. 116.
27. Toei, R., Hayashi, S., Hasegawa, J., Kai, T. și Tanaka, S. În: Chem. Eng. (Japan), **27**, 1964, p. 458.
28. Wakabayashi, K. În: Chem. Eng. (Japan), **28**, 1964, p. 12.
29. Wakabayashi, K. În: Chem. Eng. (Japan), **28**, 1964, p. 33.
30. Wakabayashi, K. În: Chem. Eng. (Japan) **28**, 1964, p. 102.

Lydia Vaicum

Contribuții la aprofundarea proceselor care au loc la testarea biodegradabilității detergenților anionici de tip liniar alchil-benzen-sulfonat de sodiu (LAS) prin metoda germană*

Într-o comunicare anterioară [1] s-a arătat că determinarea biodegradabilității unor detergenți de tip LAS prin metoda germană [2] a condus, pentru aceleași substanțe active, la rezultate total diferite, în funcție de mediul nutritiv folosit.

În condițiile prescrise de metoda germană, îndepărtarea substanței active a fost influențată de extractul de carne, pastă sau pulbere, dizolvat în soluția nutritivă. Folosirea extractului de carne în pastă a condus la rezultate pozitive: detergenții au fost îndepărtați în proporție de peste 80%, după ce a fost depășită perioada de adaptare caracteristică fiecărei substanțe active. Dimpotrivă, folosirea extractului de carne în pulbere nu a permis îndepărtarea detergenților decît în proporție de 20—30%, deși experimentările au durat 4—5 săptămîni.

Această comportare a fost caracteristică pentru detergenți LAS în general recunoscuți ca biodegradabili, ca, de exemplu Marlon, Dobane JNQ, și pentru un detergent încă necomercializat, X, în prezența tuturor extractelor de carne în pastă experimentate (Difco, Lablenco „Serva", Lab-Lemco „Oxoid"), precum și în prezența tuturor extractelor de carne în pulbere folosite (Merck, Chinoin, LN_2, Difco uscat). În același timp, s-au observat diferențe mari în ceea ce privește aspectul nămolurilor active alimentate cu cele două tipuri de soluții nutritive: biocenoza nămolului activ alimentat cu detergent dizolvat într-un mediu conținînd extract de carne în pastă a fost formată din organisme variate, caracteristice condițiilor bune de epurare; materiile în suspensie s-au dezvoltat normal și, după cinci săptămîni de funcționare a instalației, au ajuns la 3 g/l. Nămolul activ alimentat cu detergent dizolvat în mediu conținînd extract de carne în pulbere s-a dezvoltat nesatisfăcător (după cinci săptămîni materiile în suspensie nu depășeau 400 mg/l) și a fost format din flocoane mici, înconjurate de o masă vîscoasă, zoogleală; efluentul acestei instalații era tulbure și rău mirositor, deși concentrația în oxigen dizolvat atingea 6—7 mg/l.

Biodegradabilitatea detergenților de tip alcool sulfatat nu a fost influențată de natura extractului de carne folosit.

Fenomenul descris, și anume posibilitatea ca pentru aceeași substanță activă să se obțină rezultate diferite de biodegradabilitate, în funcție de extractul de carne folosit în mediul nutritiv, nu a fost pus în evidență în cazul în care testul a fost efectuat în instalații conținînd apriori o cantitate crescută de nămol activ, de exemplu 2 g/l. Faptul că metoda germană este caracterizată prin autoînsămînțarea nămolului în instalație arată că influența extractelor de carne se resimte la un raport crescut detergent LAS: microorganisme, și, probabil, în primele zile de adaptare.

Implicațiile posibile ale acestor rezultate asupra protecției apelor și asupra noțiunii de „detergent biodegradabil" au stimulat cercetări suplimentare în acest domeniu.

În cele ce urmează se prezintă o serie de date noi privind, pe de o parte, comportarea detergenților de tip LAS în alte medii nutritive, și, pe de altă parte, unele cercetări asupra proteinelor din extractele de carne.

Metoda folosită

Biodegradabilitatea detergenților de tip LAS a fost testată în aceleași instalații preconizate prin metoda germană, respectînd condițiile de autoînsămînțare, debit de alimentare și aerare, dar nu formularea mediului nutritiv. Îndepărtarea zilnică a substanței active a fost evaluată prin metoda cu albastru de metilen; dezvoltarea nămolului activ a fost urmărită microscopic. Fiecare serie de experiențe a durat 20—30 de zile și a fost dublată.

Studiul proteinelor extractelor de carne s-a efectuat prin separarea lor prin gel-filtrare pe coloane de Sephadex, analiza continuă a eluatului, prin absorbție în ultraviolet (la aparatul Uvicord, $\lambda = 248$ nm) și înregistrarea grafică a datelor.

Partea experimentală

1. *Detergenții folosiți*

Substanțele active de tip LAS folosite au fost Marlon, Dobane JNQ și detergentul necomercializat X [1]. Conform metodei germane, concentrația în substanță activă a fost de 20 mg/l; în altă serie de experiențe, concentrația a fost variabilă, pînă la 10 mg/l.

* Comunicare prezentată la cel de al 39-lea Congres de chimie industrială, București, 7—11 septembrie 1970.

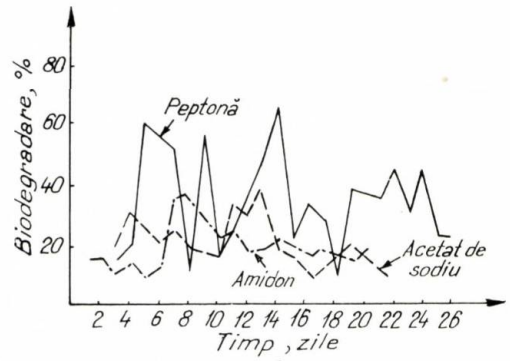


Fig. 1. Biodegradabilitatea substanței active Dobane JNQ în diferite soluții nutritive.

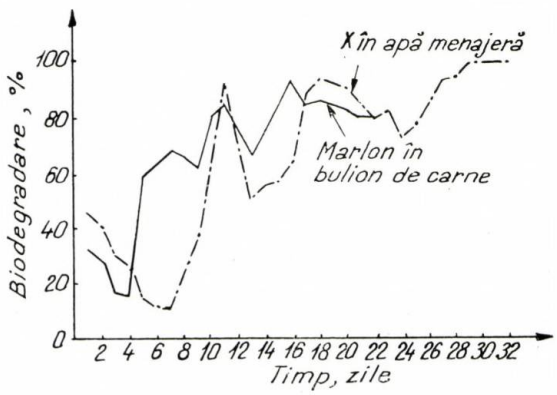


Fig. 2. Biodegradabilitatea substanțelor active Marlon și X în prezența apei uzate menajere și a bulionului de carne.

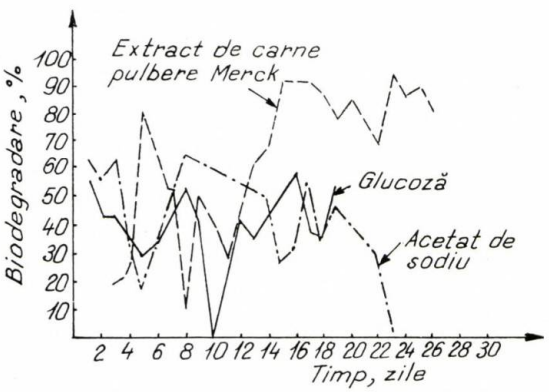


Fig. 3. Biodegradabilitatea substanței active Marlon în prezența fosfaților și a diferitelor soluții nutritive.

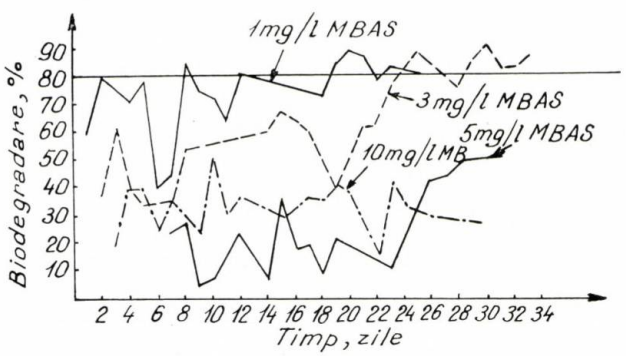


Fig. 4. Diferite concentrații ale substanței active Dobane, biodegradate în prezența extractului de carne în pulbere.

2. *Mediul nutritiv*

Experimentările au fost efectuate cu:

— soluțiile următoarelor substanțe: acetat de sodiu, amidon, glucoză, peptonă; fiecare soluție a avut o concentrație în substanțe organice corespunzătoare unui consum chimic de oxigen (CCO) de aproximativ 500 mg O_2/l; s-au adăugat uree și săruri de calciu și magneziu, conform metodei germane;

— soluțiile menționate, fără adaos de săruri de calciu și magneziu, dar cu săruri de fosfor (25 mg/l P sub formă de fosfat disodic);

— soluția nutritivă prescrisă de testul german, conținînd extract de carne în pulbere, fără săruri de Ca și Mg, dar cu săruri de P;

— apă uzată menajeră și bulion de carne.

3. *Separarea proteinelor prin gel-filtrare* *

Soluții de 50 mg extract de carne (pastă sau pulbere) în 15 ml NaCl $9^0/_{00}$ au fost trecute printr-o coloană de Sephadex G 75 (înălțime 50 cm, diametru 2,5 cm). Eluția a fost făcută cu aceeași soluție izotonică de NaCl. Dozarea proteinelor s-a făcut după metoda lui L o w r y [3].

Rezultatele obținute

Biodegradabilitatea detergenților în diferite medii nutritive

Toți detergenții testați au fost greu degradabili în soluții de peptonă, de acetat de sodiu, de amidon sau de glucoză (fig. 1).

Apa uzată menajeră și bulionul de carne au constituit medii mai favorabile dezvoltării microorganismelor capabile să consume LAS-urile experimentate. În acest caz, perioada de aclimatizare la substanța activă a fost mai lungă decît în mediul nutritiv conținînd extract de carne în pastă [1]. De exemplu, pentru Marlon, perioada de aclimatizare în acest din urmă caz a fost de cinci zile, în timp ce în primul a fost de 18 zile (fig. 2).

Biodegradabilitatea detergenților în prezența sărurilor de fosfor

În general, detergenții supuși testelor de biodegradabilitate sînt produse comerciale care conțin cantități importante de fosfați condensați (mai ales tripolifosfat); probabil, din această cauză, mediul nutritiv prescris de metoda germană nu conține săruri de fosfor. Cu excepția apei menajere, celelalte soluții folosite de autor au fost lipsite de acest element.

Experiențele efectuate în prezența sărurilor de fosfor, în concentrații similare celor ce se pot întîlni în detergenții comerciali, au arătat că acest element a exercitat un efect favorabil asupra biodegradării numai în mediul nutritiv compus după prescripțiile germane, deși s-a utilizat extract de carne în pulbere. Fosfatul adăugat soluțiilor de acetat sau de glucoză nu a influențat în mod favorabil biodegradabilitatea substanțelor testate (fig. 3), dar a permis dezvoltarea mai bună a flocoanelor de nămol activ.

* Separarea și dozarea proteinelor au fost executate de Dr. A. Eminovici.

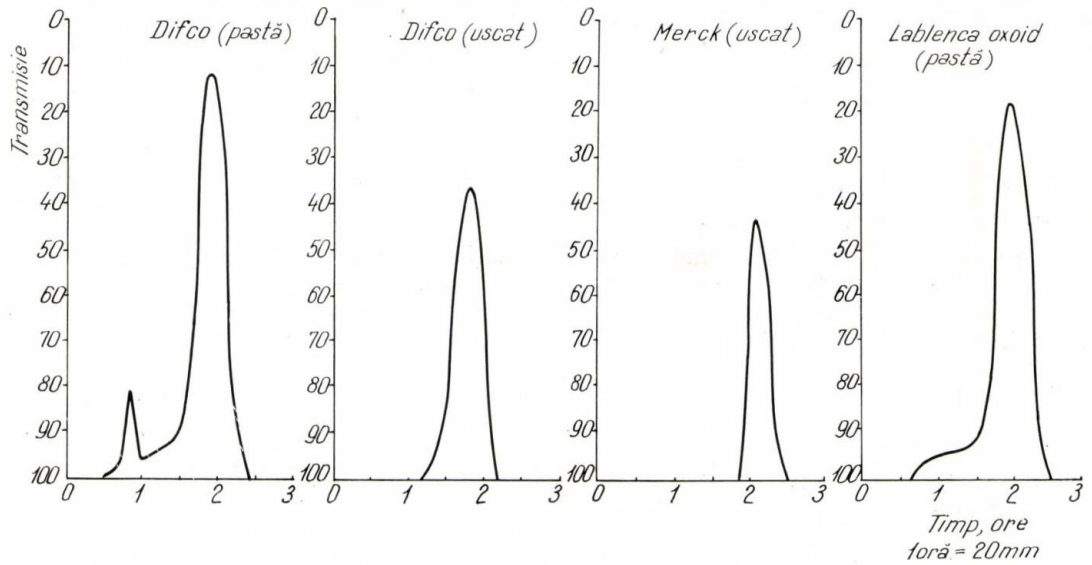


Fig. 5. Separarea și înregistrarea proteinelor la Uvicord ($\lambda = 248$ nm).

Biodegradabilitatea detergenților în concentrații inferioare celor preconizate de testul german

S-a determinat biodegradabilitatea substanței active Dobane JNQ în concentrații de 1, 3, 5, respectiv 10 mg/l, dizolvată în mediul nutritiv conform prescripțiilor germane, conținînd extract de carne în pulbere Marck. În aceste condiții, detergentul a fost degradat numai din soluțiile conținînd 1 sau 3 mg/l. Perioada de adaptare a fost totuși mai lungă în aceste cazuri decît în experimentările efectuate cu 20 mg/l substanță activă dizolvată în soluție conținînd extract de carne în pastă. Datele obținute par a indica o relație între vitezele de degradare a substanței active și concentrația acesteia în mediul nutritiv (fig. 4).

Cercetări privind proteinele extractelor de carne în pastă și în pulbere.

Separarea prin gel-filtrare a proteinelor din soluțiile de extracte de carne (pastă și pulbere) și analiza continuă a eluatului prin absorbția în ultraviolet au condus la înregistrarea unor curbe diferite pentru extractele de carne în pastă și pentru extractele de carne în pulbere (fig. 5).

În timp ce în primele au fost puse în evidență două fracțiuni proteice distincte, în ultimele apare un singur pic, lipsind fracțiunile cu greutatea moleculară mai mare. Acest fapt apare mai pregnant pentru extractul de carne Difco, care, uscat în condițiile obișnuite pentru obținerea extractului de carne în pulbere, a pierdut fracțiunea suplimentară care există în extractul de carne în pastă.

Discutarea rezultatelor

Experimentările au fost efectuate cu ajutorul numai a trei substanțe active de tip LAS, două dintre ele (Marlon și Dobane JNQ) fiind cunoscute ca biodegradabile. Deși ar fi hazardat să se generalizeze, numeroasele rezultate obținute, corelate cu datele comunicate anterior, au subliniat unele aspecte care pot interesa procesul biodegradării detergenților în general:

a. Substanțele active de tip LAS, experimentate conform testului german, au fost biodegradabile numai în unele medii nutritive. În experimentările autorului, aceste medii au fost: soluția prescrisă de testul german și conținînd extract de carne în pastă, bulionul de carne, apa uzată menajeră decantată. Soluțiile de glucoză, amidon, acetat de sodiu, peptonă, ca și soluția preconizată de testul german, dar conținînd extract de carne în pulbere, nu au constituit medii favorabile biodegradării acelorași detergenți.

b. Extractele de carne favorabile biodegradării (paste) conțin o fracțiune proteică mai mult față de extractele de carne în pulbere. Acest fapt ar putea duce la două implicații importante, și anume:

— este posibil ca, în timpul uscării extractelor de carne, proteinele să se denatureze în proporție remarcabilă, pierzînd unii compuși; exemplul dat de extractele de carne Difco în pastă și în pulbere par să confirme acest fapt;

— este posibil ca această denaturare a proteinelor și, în general, absența proteinelor din mediul nutritiv să exercite o influență negativă asupra procesului de biodegradare a detergenților de tip LAS; se menționează că unele lucrări au indicat acțiunea protectoare a proteinelor față de enzimele care scindează alcoolii sulfatați [4] și, de asemenea, existența complexelor detergenți-proteină [5].

c. Evidențierea unei anumite toxicități specifice a substanțelor active față de microorganismele nămolului activ. În condițiile formării nămolului activ prin autoînsămînțare, concentrațiile mici de substanță activă, de 1—3 mg/l, au permis dezvoltarea microorganismelor alimentate cu soluții de extract de carne în pulbere. Aceste date, precum și unele prezentate anterior, obținute prin alimentarea unei cantități mari de nămol activ (2g/l materii în suspensie) cu același extract de carne și cu 20 mg/l detergent LAS,

au condus la presupunerea că bacteriile se pot dezvolta dacă nu se depășește un anumit raport critic între concentrația în masa bacteriană și concentrații în detergent LAS. Această constatare poate avea o importanță deosebită pentru apele de suprafață, în care concentrația în microorganisme nu depășește pe aceea din mediul nutritiv în primele zile de autoînsămînțare. De asemenea este posibil ca îmbunătățirile observate în emisari în urma înlocuirii detergenților ABS ramificați cu detergenți de tip LAS să se datoreze faptului că, în general, concentrația specifică a substanțelor active în apele de suprafață este încă scăzută (puține mg/l) și deci acestea sînt suportate și consumate de bacterii.

d. Rolul pe care îl au sărurile de fosfor în procesul biodegradării. În prezența extractului de carne în pulbere, fosfatul adăugat a permis dezvoltarea microorganismelor capabile de degradare a detergenților testați. Acesta reprezintă un fenomen pozitiv în distrugerea LAS-ului în apa menajeră. Datele obținute pun problema oportunității înlocuirii tripolifosfatului existent în detergentul comercial de tip LAS, înlocuire cerută de fenomenele secundare produse, de exemplu stimularea dezvoltării algelor în apele de suprafață.

Concluzii

Determinarea biodegradabilității detergenților de tip LAS prin autoînsămînțare (caracteristica metodei germane) poate conduce la rezultate contradictorii; aceste contradicții au făcut pe autor să constate importanța componenților mediului nutritiv în care se desfășoară procesul de biodegradare.

Rezultatele atrag atenția asupra:

— verificării atente a metodelor de determinare a biodegradabilității detergenților;

— noțiunii de „detergent biodegradabil".

Este necesar ca în testul german, oficializat, să se precizeze tipul de extract de carne — pastă sau pulbere — component al mediului nutritiv. În același timp, este necesară stabilirea unui mediu nutritiv unic, care să asigure posibilitatea maximă a dezvoltării microorganismelor capabile să metabolizeze concentrații crescute de substanță activă. Cercetările autorului au arătat că principalii componenți ai acestui mediu trebuie să fie extractul de carne în pastă și sărurile de fosfor.

Rezultatele obținute pun în discuție însăși noțiunea de detergent degradabil. În comparație cu alcoolii sulfatați, cu viteză mare de degradare, și cu alchilsulfonații, substanțele active testate, de tip LAS, au fost biodegradabile numai în anumite condiții de mediu sau de concentrație. Este de discutat faptul dacă în emisari sînt realizate întotdeauna condițiile favorabile biodegradării LAS-urilor care, se pare, nu au dat întotdeauna satisfacție din acest punct de vedere.

Bibliografie

1. Vaicum, L. Comunicare prezentată la CID, Barcelona, 1968.
2. * * * Bundesministerium für Gesundheitswesen, Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln, apr., 1963.
3. Ghetie, V., Micusan, V., Analiza imunochimică, Ed. Academiei R.S.R., București, 1966.
4. Yu-Chim-Hsu. În: Nature, **200**, 1963, p. 4 911.
5. Bigelow, D. și Sonnenberg, M., În: Biochemistry, **1**, 1962, p. 197.

Am reținut pentru dumneavoastră...

Problemele actuale ale industriei petrochimice constituie obiectul a numeroase studii și analize recente, ca urmare a dezvoltării rapide pe care această ramură a cunoscut-o în ultimul deceniu și a volumului sporit de investiții pe care le implică noile instalații, care, pentru a fi competitive, trebuie să dispună de capacități de producție tot mai mari.

În ultima analiză, principalul beneficiar final al industriei petrochimice îl constituie industria polimerilor așa încît atît analiza dezvoltărilor realizate în ultimul deceniu, cît și previziunile de perspectivă pentru actualul deceniu trebuie făcute sub această optică.

Din examinarea cifrelor cunoscute rezultă în mod evident că, în ultimul deceniu, ritmul de creștere a producției de polimeri atît global, cît și pe fiecare grupă a fost mai mare în celelalte țări decît în S.U.A. Deși fibrele sintetice reprezintă grupa de polimeri cu cel mai mare indice de creștere, volumul cel mai important de producție îl reprezintă materialele plastice așa cum rezultă din tabela 1, în care este indicat volumul producției de polimeri pe plan mondial la nivelul anului 1970 în mil. t și în %.

Tabela 1

Polimeri	mil. t	%
Materiale plastice	24,95	74
Fibre sintetice	4,5	13
Cauciuc sintetic	4,5	13
Total	33,95	100

Pe baza acestor date s-au efectuat următoarele previziuni de creștere a producției mondiale de polimeri, care să permită orientarea dezvoltării industriei petrochimice (tabela **2**).

Tabela 2

Polimeri	Creşterea producţiei $\frac{1980}{1970} \cdot 100$ %	Volumul producţiei în 1980, în mil. t
Materiale plastice	310—330	76,5—81
Fibre sintetice	265	11,70
Cauciuc sintetic	185	8,10
Total polimeri	290—300	96,30—100,80

Conform unor studii nord-americane se apreciază că pe ansamblul producţiei de polimeri faţă de o creştere totală de 290—300%, creşterea producţiei în S.U.A. va atinge numai 230 ± 15% în timp ce cea a restului lumii este estimată la 340%.
Oricum, privită în ansamblu, în deceniul care a început industria petrochimică urmează să crească de aproximativ trei ori, în raport cu nivelul actual. Deşi acest pronostic apare exagerat, trebuie arătat că în deceniul care a trecut multe pronosticuri iniţial exagerate s-au dovedit ulterior depăşite. Astfel, în anul 1961 în S.U.A. s-a prevăzut pentru industria petrochimică un indice anual de creştere 5—7% pînă în anul 1970. În realitate însă acest nivel de producţie a fost atins încă din anul 1965. Pe baza acestei experienţe şi a consumului de produse petroliere din ultimul deceniu s-au extrapolat următoarele sporuri medii de creştere a consumului de produse petroliere pe perioada 1970—1980.

Consumul de produse petroliere:

Lumea întreagă	+ 6,2%
S.U.A.	+ 3,3%
Europa Occidentală	+ 6,1%

Consumul de produse petrochimice

Lumea întreagă	11,4 ± 0,2%
S.U.A.	8,8 ± 0,7%

În afara creşterilor cantitative se întrevăd şi importante schimbări calitative în structura industriei petrochimice în cursul actualului deceniu. Astfel, în S.U.A. se prevede ca după anul 1975 cea mai mare parte din noile capacităţi de producţie ale instalaţiilor petrochimice vor porni de la o fracţiune lichidă şi nu de la subprodusele lichide ale gazelor naturale.
În Europa Occidentală, conform unor previziuni recente, consumul de hidrocarburi exprimat în mil. t este pe perioada 1970—1980 următorul:

	1970	1975	1980
Total ţiţei, mil. t	566,7	784,0	1 022,1
Procentul de fracţiuni uşoare (180°C, %)	25,4	24,7	25,0
Materii prime petrochimice, mil. t	20,5	32,8	48,2

Din această tabelă rezultă că nu apar în perspectivă dificultăţi în legătură cu necesarul de materii prime petrochimice ţinînd seama de creşterea capacităţilor de prelucrare ale rafinăriilor. O problemă care însă se pune este cea a preţului materiilor prime destinate industriei petrochimice. În acest sens condiţiile de igienă sanitară ce se impun în majoritatea ţărilor industrializate cu privire la poluarea atmosferei vor duce probabil în anii următori la renunţarea folosirii tetraetilplumbului şi la înlocuirea acestuia cu fracţiuni aromatice uşoare. Această suprasolicitare a benzenului, toluenului şi xilenilor va putea duce la creşterea preţului acestora şi în cazul în care sînt destinate prelucrării lor pe cale chimică.
O altă problemă viu discutată în industria petrochimică o constituie capacitatea medie anuală de producţie a viitoarelor instalaţii, ţinînd seama de faptul că în ultimul deceniu aceasta a crescut simţitor pentru reducerea cheltuielilor de industrializare pe tona de produs. În acest sens, în tabela 3 sînt indicate capacităţile medii de producţie exprimate în mii t pe an, în anii 1960, 1969 şi previziuni pentru perioada 1970—1980.

Tabela 3

Instalaţia	1960	1969	1970—1980
Etilenă	150	450	450
Clorură de vinil	135	360	450
Oxid de etilenă	45	150	150
Acrilonitril	45	135	135
Anhidridă ftalică	13,5	45	45
Etilbenzen	45	225	675
Stiren	45	225	450
Fenol	22,5	90	315

Deşi în prezent numeroşi specialişti apreciază că în ceea ce priveşte capacitatea instalaţiilor s-a ajuns în apropierea unei limite impuse atît de metodele de calcul, cît şi de materialele de execuţie ale utilajelor, există un grup destul de larg de experţi care susţin că această limită de capacitate are un caracter temporar şi că în actualul deceniu numeroase capacităţi ce apar uriaşe la începutul lui vor deveni capacităţi curente în numai cîţiva ani.
În afară de creşterea capacităţilor de producţie un alt factor cu o pondere importantă în scăderea preţurilor de vînzare ale produselor petrochimice îl constituie noile procedee tehnologice ce au pornit de la materii prime mai ieftine. În acest sens în ultimii ani sînt de amintit acrilonitrilul din propilenă, fenolul din cumen, acetatul de vinil din etilenă, oxidul de propilenă prin oxidarea directă a propilenei, şi cel mai recent şi neindustrializat încă, clorura de vinil din etan. Deşi în deceniul care a început în acest an nu se întrevăd procedee cu totul noi pentru produsele de bază, se întrevăd îmbunătăţiri esenţiale în tehnologia unor produse intermediare.
Pentru o imagine mai clară a evoluţiei preţurilor produselor petrochimice în ultimii ani şi pentru a previziona evoluţia lor în anii care urmează, mai jos se indică indicii de preţuri din S.U.A., luînd ca bază preţurile din anii 1957—1959 = 100. Indicele de preţuri pentru produsele industriale în 1970 = 115,5, iar pentru industria chimică 99,0. Luînd aceeaşi bază de preţuri, în 1970 indicele de preţuri pentru produsele petroliere rafinate este 101,2, pentru cauciuc, de 104,8, iar pentru fibre sintetice, de 91,6, şi pentru materialele plastice, de 80,3.
Aceste scăderi de preţuri s-au realizat în industria petrochimică în următoarele condiţii:
— costul investiţiilor în industria chimică a crescut de la 100 la 120, iar costul manoperii a crescut cu 50%.
Faptul că în aceste condiţii preţul polimerilor a scăzut se datoreşte atît tehnologiilor noi aplicate la obţinerea acestora, cît şi concurenţei intense dintre producători, ca urmare a realizării unor mari capacităţi de producţie noi.
În S.U.A. în anul 1970, în industria chimică s-au realizat cei mai mici indici de recuperare a investiţiilor şi de beneficii din anul 1948 pînă în prezent. Ca urmare a acestei situaţii se pare că la începutul actualului deceniu se va manifesta o tendinţă de redresare a preţurilor produselor petrochimice şi a polimerilor pentru realizarea unui indice de beneficiu şi de termen de recuperare a investiţiei din beneficiu, comparabil cu cel realizat în alte ramuri ale industriei. Pe de altă parte unii experţi apreciază că în actualul deceniu preţurile produselor petrochimice vor cunoaşte sporuri ca urmare a creşterii salariilor, a scumpirii investiţiilor şi a cheltuielilor suplimentare generate de măsurile legate de combaterea poluării mediului înconjurător aşa încît, în concluzie, se poate afirma că preţul produselor petrochimice va cunoaşte indici de creştere comparabili cu cei generali de creştere a preţurilor. Această tendinţă nu va exclude însă concurenţa dintre noile instalaţii de capacităţi mari şi vechile instalaţii de capacităţi mici, cu tehnologii învechite, care în final vor trebui dezafectate.

Clorura de vinil monomer tinde să devină în Europa un produs vandabil în urma realizării unor noi capacităţi de producţie pe alte amplasamente şi aparţinînd altor societăţi decît cele de polimerizare. Astfel, grupul AKZO pune în funcţiune în cursul acestui an la Botlek în Olanda

o instalaţie de 300 000 t/an clorură de vinil monomer, iar în anul viitor DSM şi EMC vor pune în funcţiune la Tessenderlo în Belgia o instalaţie cu o capacitate de producţie de 200 000 t/an monomer, care nu va polimeriza întreaga producţie, o parte din aceasta devenind vandabilă.

În Franţa societatea Daufac măreşte capacitatea actuală de producţie de monomer de la 130 000 la 200 000 t/an livrînd o treime din producţie societăţii Aquitaine care îşi măreşte capacitatea instalaţiei de polimerizare, din acest an.

Grupul Pèchiney Saint Gobain îşi extinde capacitatea de producţie de monomer pînă în 1974 cînd va dispune de o capacitate de producţie de 450 000 t/an. În cadrul acestei extinderi, cea mai importantă este instalaţia de la Lavera de 200 000 t/an cu extindere la 300 000 t/an în 1974. Pe măsură ce aceste noi capacităţi vor fi puse în funcţiune se prevede dezafectarea instalaţiilor existente de la Saint-Fons şi Saint-Auban ce folosesc ca materie primă acetilena. Carbidul folosit la Saint-Fons provine din uzina de la Modane care va fi dezafectată chiar în cursul acestui an.

Un alt grup industrial care îşi măreşte masiv capacitatea de producţie de monomer din Europa este grupul Solvay. De la o capacitate totală de producţie de 450 000 t/an în 1970, acest grup va dispune de o capacitate de producţie de 700 000–800 000 t/an în 1973. Unităţi de producţie a monomerului vor fi instalate şi în Spania care pînă în prezent importă monomer pentru polimerizare. În această conjunctură se pune problema în ce măsură capacităţile noi create pentru monomeri vor putea fi acoperite de către consumul de monomeri pentru polimerizare. Pentru anul 1971 anumite estimări, apreciate de unii specialişti ca optimiste, faţă de un consum de 2,7 mil. t monomer, există în ţările Pieţii comune o capacitate de producţie de 2,9 mil.t. Chiar şi în această situaţie pentru anii care urmează etapa deficitară din perioada 1969–1970 a dispărut definitiv capacităţile devenind excedentare.

Această conjunctură apare destul de clară ca urmare a dezvoltării producţiei de monomeri prin oxiclorurarea etilenei; noile capacităţi de producţie fiind axate pe acest procedeu. Problema apare însă şi mai complexă în ipoteza apariţiei unui procedeu nou, care să permită realizarea monomerului la un preţ de cost şi mai redus. Şi acest procedeu a apărut şi a fost amintit în Chemical Engineering News din 1.03. 1971. El a fost pus la punct de către firma Lummus sub denumirea de Trauscat care porneşte de la etan şi clor, fără ca din procedeu să rezulte şi subproduse. Originalitatea acestui procedeu constă din faptul că într-un singur reactor are loc simultan o reacţie de clorurare, una de oxiclorurare şi una de dehidroclorurare. Procesul decurge în prezenţa unui catalizator sub formă de topitură. Din procedeul Trauscat, nu rezultă acid clorhidric, alte produse clorurate, gudroane sau alte subproduse, care se formează în procedeele uzuale de oxiclorurare a etilenei. În condiţiile din S.U.A. în care preţul clorurii de vinil este de 10,5 c/kg şi în care costul materiilor prime este de 7,5 c/kg în cazul proceselor de oxiclorurare bilanţată şi de 9,25 c/kg pentru cele de hidroclorurare şi de clorurare directă, costul materiilor prime în procedeul Transcat este de 4,83 c/kg din care 3,42 c/kg pentru clor şi 1,32 c/kg pentru etan. Această conjunctură va duce desigur la construirea unor noi capacităţi de producţie pentru monomer în condiţii foarte avantajoase care vor duce în final la situaţia că în anii viitori actualul procedeu de oxiclorurare a etilenei să fie pus sub semnul întrebării din punctul de vedere al competitivităţii.

În ceea ce priveşte efortul de investiţii se afirmă că, costul unei instalaţii prin procedeul Transcat este egal cu cel al unei instalaţii prin oxiclorurare la aceeaşi capacitate. Este posibil ca încă în acest an, să fie pusă în funcţiune prima instalaţie de fabricare a clorurii de vinil din etan şi clor.

Întrucît S.U.A. deţine rezerve importante de etan în gazele naturale, care permit obţinerea monomerului în condiţii foarte avantajoase, nu este deloc exclus ca, în următorii 5–6 ani, exportul de monomer din S.U.A. în Europa de vest să cunoască o largă amploare.

De asemenea, nu este exclusă deloc realizarea unor instalaţii de fabricare a monomerului în cadrul unor rafinării existente care să valorifice etanul rezultat ca subprodus din diferite procese şi, care, în prezent este valorificat în majoritatea cazurilor sub formă de combustibil, situaţia în care însăşi rafinăriile vor deveni concurente pe piaţa monomerului cu actualele pirolize. Toate aceste aspecte trebuie examinate cu atenţie de actualii producători de clorură de vinil care intenţionează să-şi extindă capacităţile de producţie pentru a nu se ajunge în situaţia ca după cîţiva ani de la punerea în funcţiune a noilor capacităţi, preţul de cost al produsului finit să devină necompetitiv datorită procedeului folosit.

O trecere în revistă oricît de sumară a problemelor legate de dezvoltarea producţiei de clorură de vinil în condiţii cît mai avantajoase impune şi menţionarea unor procedee recent realizate pentru curăţirea automată a autoclavelor de polimerizare. Aceste procedee folosind solvenţi sau apă sub presiune ridicată tind să înlocuiască vechile procedee de curăţire manuală. În procedeele cu solvenţi, Du Pont, GAF şi Japan's Nippon Carbide au pus la punct solvenţi adecvaţi care dizolvă polimerul format pe pereţii autoclavelor de polimerizare, iar din soluţia formată solventul se separă de polimeri prin evaporare. Din experienţa acumulată prin aplicarea acestor procedee se afirmă că se poate obţine o creştere a capacităţii de producţie a instalaţiilor existente cu 5 pînă la 10%, în comparaţie cu curăţirea manuală. Fiecare din cele trei firme enumerate foloseşte tehnici diferite la curăţirea autoclavelor de polimerizare. Astfel, procedeul GAF foloseşte N-metilpirolidonă pe care o introduce în reactor pînă la nivelul agitatorului, cantitatea introdusă fiind apoi recirculată pînă la dizolvarea completă a polimerului. Procedeul Du Pont care foloseşte ca solvent tetrahidrofuranul umple reactorul cu solvent la o temperatură apropiată de punctul de fierbere al acestuia şi apoi îl recirculă. Singurul dezavantaj al acestor procedee este pentru moment preţul relativ ridicat al solvenţilor folosiţi aşa încît în prezent cercetările se axează pe găsirea unor solvenţi mai ieftini cum sînt, de exemplu, cetonele.

Firma Goodrich Chemical a pus la punct un procedeu de curăţire a pereţilor autoclavelor cu ajutorul unui jet de apă sub presiune, curăţirea unei autoclave, durînd în medie 20 de min. Presiunea de injecţie a apei este de 420 at. Apa împreună cu polimerul dislocat se colectează pe fundul autoclavei de unde se evacuează. Procedeul prezintă în comparaţie cu cele cu solvenţi avantajul de a nu mai necesita un evaporator rapid pentru recuperarea solvenţilor. Oricum preocupările în acest domeniu duc la o simplificare a apărării instalaţiilor de polimerizare şi la o creştere a capacităţii de producţie a acestora.

Conjunctura din industria chimică a ţărilor capitaliste nu apare în anul 1971 atît de favorabilă ca în anii trecuţi. La fenomenul de scădere continuă a beneficiilor pe unitatea de produs care a apărut ca un fenomen generalizat în ultimii ani atît pe piaţa vest-europeană, cît şi pe cea americană, în anul acesta ţările vest-europene trebuie să facă faţă următoarelor două noi probleme: creşterea preţului produselor petroliere şi a manoperei.

Scumpirea ţiţeiului, subiect larg dezbătut şi în presa cotidiană din vestul Europei nu se resimte numai în bugetul proprietarilor de automobile, ci şi în întreaga industrie chimică în care produsele petroliere sînt utilizate atît ca materii prime, cît şi ca sursă de combustibil.

După recentele acorduri de la Teheran, anumite estimări permit să se tragă concluzia că la o scumpire a tonei de ţiţei cu numai 3 dolari/t, preţul tonei de etilenă ar putea creşte cu pînă la 10 dolari pe tonă, fapt ce duce în mod inevitabil la scumpirea materialelor plastice, a fibrelor sintetice, a detergenţilor etc. În Franţa preţul tonei de ţiţei s-a scumpit în ultimul timp cu 6% cu repercusiuni corespunzătoare asupra întregii industrii petrochimice.

În R. F. a Germaniei, la aceste scumpiri se mai adaugă şi o creştere a tarifelor de transport pe calea ferată, care a dus recent la o nouă scumpire a preţurilor la produsele chimice de mare tonaj. Astfel, producătorii vest-germani de îngrăşăminte azotoase, după ce au scumpit la sfîrşitul anului trecut îngrăşămintele complexe în medie cu 5% au anunţat la începutul acestui an că în urma creşterii tarifelor de transport în medie cu 15%, preţul îngrăşămintelor simple şi complexe a suferit o nouă creştere de 1–2% în funcţie de distanţa dintre producători şi consumatori.

În domeniul exportului de îngrăşăminte situaţia este şi mai defavorabilă pentru producătorii de îngrăşăminte din R. F. a Germaniei întrucît şi cheltuielile de transport, pe plan internaţional, manifestă tendinţa de creştere, dar această scumpire trebuie suportată de producători, întrucît altfel nu poate concura industria de îngrăşăminte japoneză pe piaţa asiatică care mai constituie încă principalul mare importator de îngrăşăminte. De altfel din producţia totală de îngrăşăminte cu azot de 1,6 mil. t N, în anul 1968/1969, 44,3% au fost exportate în timp ce în anul 1969/1970 dintr-o producţie totală de 1,57 mil. t N, exportul a reprezentat numai 39,2%, iar pentru anul 1970/

1971 estimările efectuate duc la concluzia că volumul exportului de îngrăşăminte cu azot nu va depăşi 25% din volumul producţiei.

Nici în Anglia conjunctura în industria chimică nu este mai favorabilă. La sfîrşitul anului trecut a apărut un proces de reducere a investiţiilor în industria chimică ca urmare a creşterii costului construcţiilor, a restrîngerii posibilităţilor de plasare a produselor chimice pe plan intern, a creşterii nivelului salariilor etc. Ca urmare a acestei situaţii două mari concerne britanice au început să investească sume importante în ţările Pieţei comune. Astfel, grupul Shell a hotărît construirea la Wesseling în R.F. a Germaniei a unei unităţi de elastomeri termoplastici, iar grupul British Petroleum care a renunţat recent la o serie de investiţii prevăzute a se realiza în anii 1971 şi 1972 în Anglia, printre care şi o unitate de fabricare a benzenului în cadrul complexului de la Grangemouth—Scoţia, a anunţat construirea unei instalaţii de cracare cu aburi la Berre în Franţa, cu o capacitate de 350 mii t/an. Grupul ICI a început, de asemenea, să investească capital pentru noi instalaţii chimice în Franţa. Astfel, la Fos în apropiere de Laverra în anul 1972 ICI va pune în funcţiune o instalaţie de polietilenă de 60 mii t/an.

Situaţia grea în care se găseşte în prezent industria chimică vest-europeană se reflectă şi prin concedierile de personal ce au avut loc în ultimul timp pentru reducerea ponderii costului manoperii în cheltuielile de fabricaţie din industria chimică. Astfel, în primul trimestru al acestui an, ICI şi-a redus personalul din Anglia de 43 mii de salariaţi cu 1 500, iar în R. F. a Germaniei se aşteaptă reduceri similare în cazul în care revendicările de creştere a salariului nu pot fi acoperite, dată fiind creşterea relativ mare şi fără acoperire de salarii de 17,5% din anul 1970.

La complexul chimic de la Ludwigshafen aparţinînd societăţii BASF numărul de salariaţi a scăzut de la 51 000 la 48 000. Probleme similare se pun şi în Italia şi în Franţa. În Spania, indicele de creştere a producţiei industriei chimice a atins 16% în anul 1970 faţă de 22,4% în 1969, iar investiţiile planificate pentru anul 1970 nu au fost realizate în întregime. Cea mai grea problemă a industriei chimice spaniole o constituie dezechilibrul în balanţa de import-export. În conformitate cu planul quadrienal de dezvoltare a industriei spaniole, în perioada 1968—1971, volumul importului de produse chimice trebuie să scadă de la 32 074 mil. pesetas la 30 528 mil., iar volumul exporturilor trebuie să crească cu 52% pentru echilibrarea balanţei.

Creşterea consumului de produse chimice în anumite sectoare ale economiei spaniole însă în mai mare măsură decît creşterea producţiei a determinat pe consumatorii spanioli să recurgă la import.

Astfel, în domeniul materialelor plastice volumul importului a atins în anul 1969 12 miliarde de pesetas în timp ce volumul exportului nu a depăşit în acelaşi an 2 miliarde de pesetas. Situaţia este similară şi pentru alte produse chimice. În anul 1970 exporturile spaniole de produse chimice au crescut cu 20% în timp ce importurile au crescut mult mai mult atingînd pentru primele 10 luni 34 818 mil. de pesetas faţă de 31 281 mil. pesetas planificate pentru întregul an.

Faţă de aceste date experţii apreciază că deficitul comercial al industriei chimice care ar trebui să scadă cu 500 mil. de pesetas de la 1969 pînă la 1971 a crescut de la 24 338 la 26 673 mil. pesetas. Această situaţie se apreciază că se datoreşte în principal structurii industriei chimice spaniole care este alcătuită dintr-un mare număr de întreprinderi mici care nu îşi pot integra producţia, nu pot raţionaliza fabricaţia, şi nici nu se pot angaja la investiţii mari de proporţia celor necesare complexelor petrochimice. De aceea cu tot controlul foarte sever executat de către guvernul spaniol cu privire la capitalul străin, o serie de investiţii mari sînt realizate cu concursul unor mari concerne internaţionale din S.U.A., R. F. a Germaniei, Franţa sau Anglia.

În prezent, conform datelor statistice oficiale publicate în Spania, industria chimică regrupează 8 477 de întreprinderi din care 48,9% au mai puţin de 5 salariaţi, iar 81,4% mai puţini de 25.

În S.U.A. fenomenele de stagnare a producţiei au apărut în mai multe sectoare ale industriei chimice însă din anul 1970, un exemplu caracteristic constituindu-l industria fibrelor chimice în care S.U.A. deţine primul loc în lume. Producţia de fibre sintetice a atins în anul 1970, 487 mii t marcînd o creştere de 8% faţă de 1969, în timp ce producţia de fibre celulozice a atins numai 227 mii t, marcînd o scădere de 13%, aşa încît producţia totală de fibre chimice a atins în 1970, circa 714 mii, nivel atins de altfel şi în anul 1969.

În ţările vest-europene producţia de fibre chimice a urmat evoluţia producţiei mondiale în sensul că s-a observat o diminuare a producţiei de fibre poliamidice compensată de o creştere a producţiei de fibre acrilice şi, în mod deosebit, de fibre poliesterice. Creşterea prea rapidă a capacităţilor de producţie faţă de consum a făcut ca preţurile de vînzare a fibrelor sintetice să acopere rentabilitatea preconizată în acest domeniu. Concurenţa foarte vie pe piaţa europeană între diferiţii fabricanţi de fibre sintetice a determinat, de exemplu, pe filiala Du Pont de Nemours din Canada să renunţe la proiectul de construire a unei instalaţii de fabricare a fibrelor poliesterice în valoare de 20 mil. dolari canadieni. Grupul Du Pont justifică această hotărîre pe seama scăderii preţurilor mondiale la fibrele poliesterice şi pe vulnerabilitatea pieţei canadiene faţă de importul de ţăsături cu fibre poliesterice. Tot în Canada filiala grupului britanic ICI a anunţat recent oprirea fabricaţiei locale de fibre poliamidice, datorită imposibilităţii desfacerii acestora pe plan intern în urma importului masiv de ţesături.

Nici în Japonia conjunctura în care se găseşte industria chimică nu apare mai favorabilă. Conform previziunilor ministerului japonez al industriei şi comerţului producţia globală industrială va creşte în Japonia în anul 1971 cu 11,8% faţă de anul 1970, iar cea a industriei chimice cu 12,6%. Este de remarcat că acest ultim indice este inferior celui de dezvoltare a industriei chimice din anul 1970 care a fost de 13,5% faţă de anul 1969. Examinată pe ramuri situaţia dezvoltării producţiei din industria chimică se prezintă astfel:

— în industria îngrăşămintelor a apărut un proces de stagnare a producţiei încă de la mijlocul anului trecut ca urmare a reducerii importului de îngrăşăminte de către R. P. Chineză şi a unei reduceri a consumului intern de îngrăşăminte determinată de reducerea culturilor de orez.

Cu excepţia industriei sodei se remarcă un proces de stagnare pe întregul sector al industriei anorganice. Pentru anul 1971 la acesta se mai adaugă conform prevederilor şi o reducere a sistemului de creştere a producţiei în industria petrochimică, precum şi în industria lacurilor şi vopselelor. Se întrevede însă o creştere importantă în industria anvelopelor ca urmare a găsirii unor noi pieţe de export pentru aceste produse.

În industria fibrelor sintetice, în care procesul de stagnare a apărut încă din al doilea semestru al anului trecut nu se întrevăd anul acesta sporuri importante de producţie ca urmare a creşterii stocurilor şi a unor noi capacităţi de producţie ce trebuie să-şi găsească noi pieţe. Şi pentru că situaţia stagnării este generală, în industria fibrelor chimice din toate ţările capitaliste, în încheiere se exemplifică această situaţie şi în cazul Italiei, unde producţia de fibre chimice a scăzut în 1970 cu 6%. Analizat pe sortimente, nivelul producţiei a evoluat în 1970 faţă de anul 1969 după cum urmează:

— producţia de fibre poliamidice a atins 100 000 t, scăzînd cu 11% faţă de anul 1969;

— producţia de fibre acrilice a atins 74 000 t, crescînd cu 14%, iar cea de fibre poliesterice a atins 38 000 t, crescînd cu 7%. Producţia de fibre polipropilenice a crescut cu 14%, atingînd 22 000 t.

Toate exemplele date duc la concluzia că în comerţul mondial de produse chimice apar dificultăţi tot mai mari pentru a căror rezolvare, trebuie dezvoltată activitatea de marketing în industria chimică la un nivel corespunzător.

★ ★ ★

În S.U.A., la Akron, este în construcţie o instalaţie experimentală pentru fabricarea a noi tipuri de polimeri sintetici. Investiţiile sînt apreciate la 5,5 mil. dolari. Darea în funcţiune va avea loc în 1972. Produsele finite vor fi utilizate, în special, în experimentările care urmează să stabilească proprietăţile şi domeniile de utilizare a noilor sorturi de cauciuc.

★

În Iran a fost dat în funcţiune, în noiembrie 1970, Combinatul de îngrăşăminte complexe de la Bandar Shahpur. Investiţiile au fost de 214 mil. dolari şi s-au realizat cu asistenţa tehnică a Societăţii Kellogg.

Aici se produc zilnic 1 320 t acid sulfuric folosit la fabricarea a 480 t P_2O_5, ca acid fosforic. Instalaţia de îngrăşăminte este astfel concepută, încît să poată produce — în funcţie de necesităţi — fie 300 t/zi P_2O_5 ca fosfat diamoniacal granulat, fie 430 t/zi P_2O_5 ca superfosfat concentrat.
Ca materie primă se foloseşte roca fosfatică de Tunis.

★

În Israel este în construcţie o fabrică pentru producerea anuală a 5 000 t polistirol amplasată în sudul ţării, care aplică procedeul pus la punct de firma Diamond Plastics Inc. — California. Investiţiile sînt evaluate la 2,5 mil. DM.
De asemenea a fost perfectat contractul şi pentru o a doua instalaţie cu o capacitate de 12 000 t/an.

★

Pe baza studiilor efectuate în colaborare cu firma Fisons, care au durat 6 luni, s-a întocmit proiectul şi au început lucrările privind exploatarea rocilor fosfatice, din Sahara Spaniolă. Darea în exploatare va avea loc în ianuarie 1973, la o capacitate iniţială de 5 mil. t/an rocă brută, respectiv 3,3 mil. t/an concentrate. În prezent aici se produc 1 500 t/lună, folosite ca mostre experimentale pentru diferiţi beneficiari.
S-a stabilit că roca fosfatică din această zonă este de calitate superioară, comparabilă cu fosforita de Maroc.

★

În cadrul complexului chimic de la Ardeer — Anglia, este în construcţie o instalaţie care va produce anual 5 000 t tetrahidrofuran şi gamabutirolactonă, folosind ca materie primă anhidrida maleică, după un procedeu pus la punct de Mitsubishi Petrochemicals.
Costul acestei fabrici este evaluat la 1,5 mil. lire. Investiţiile totale ale noului complex, unde se vor fabrica, pe lîngă cele două produse arătate, şi anhidridă maleică, acid maleic, acid fumaric, sînt apreciate la 4,5 mil. lire.
Factorul determinant în alegerea noului procedeu de fabricaţie l-a constituit valoarea foarte redusă a investiţiilor. Intrarea în producţie va avea loc în anul 1972.

★

În Belgia, la Heppigniss, s-a terminat construcţia unei fabrici de antibiotice, care a costat 400 mil. franci şi unde vor lucra, în prima etapă, 300 de persoane. Societatea Coppée — Rust a fost constructorul principal care a asigurat ingineria, studiile tehnice şi realizarea investiţiilor. Instalaţiile au fost astfel concepute încît să fie posibilă extinderea ulterioară.

★

În R.S.F. Iugoslavia, la Pancevo, se construieşte un nou complex petrochimic, care iniţial va costa 1 585 mil. dinari. Aici se vor produce anual 150 000 t etilenă, 100 000 t clorură de vinil şi 65 000 t clor. Capacităţile pentru soda caustică, propilenă şi butadienă nu au fost publicate.
Pentru realizarea investiţiilor, s-a obţinut de la banca de Import-Export un împrumut de 45,5 mil. dolari. Ulterior, complexul se va dezvolta, urmînd a se construi noi instalaţii pentru etilhexanol, butanol şi dioctilftalat, a căror valoare se ridică la 496 mil. dinari.

★

În apropiere de Karaci — Pakistan — se construieşte primul complex petrochimic din această ţară, care va aplica tehnologiile ICI. Investiţiile se ridică la 16 mil. lire, constructorul principal fiind Sim-Chem. Londra.
Nu au fost publicate date în legătură cu capacităţile instalaţiilor. Se ştie numai că se va produce clor/sodă caustică, clorură de vinil monomer, policlorură de vinil, etilenă, polietilenă de densitate mică, polipropilenă, precum şi alte materiale plastice. Majoritatea propilenei va fi transformată în saci pentru ambalarea îngrăşămintelor, iar policlorura de vinil în tuburi pentru conducte. Construcţiile vor fi terminate în anul 1973.

★

În R.S.F. Iugoslavia, în cadrul complexului metalurgic de la Bor, lîngă Belgrad, a început construcţia a trei instalaţii de acid sulfuric, fiecare cu o capacitate anuală de 120 000 t. Materia primă o constituie gazele de la topitoria de cupru. Darea în funcţiune va avea loc la sfîrşitul anului 1971. Acidul sulfuric produs se va utiliza la fabricarea acidului fosforic şi a îngrăşămintelor fosfatice în cadrul combinatelor de la Prahova şi Novi Sad.

★

La sfîrşitul lunii februarie 1971 a intrat în producţie fabrica de metiletilcetonă de la Fawley — Anglia. Instalaţia, similară cu cea de la Baytown — S.U.A. a fost proiectată de Esso. Capacitatea noii uzine este de 45 000 t/an metiletilcetonă, fiind folosită în instalaţia de deparafinare a petrolului din cadrul rafinăriei existente în acelaşi complex petrochimic.
Tot aici urmează să fie dată în funcţiune, în prima jumătate a acestui an, şi fabrica de clorbutil cauciuc cu o capacitate de 44 000 t/an.

★

În Republica Federală a Germaniei, în apropiere de Köln, se montează o instalaţie pentru producerea anuală a 80 000 t izopren, folosind ca materie primă fracţiunea C_5 rezultată la cracarea cu vapori a benzinei. Fabrica va lucra după un procedeu pus la punct de BASF, constructorul principal fiind firma Lurgi.
Monomerul rezultat, de înaltă puritate, permite obţinerea poliizoprenului cu calităţi superioare, comparabile cu ale cauciucului natural.

★

Firma Krebs montează în Brazilia, la Salamanca, în cadrul unui complex de fabricare a insecticidelor, o instalaţie pentru obţinerea produselor organofosforice (paration), cu o capacitate de 7 500 t/an.
Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru ianuarie 1972.

★

În India, la Baroda, statul Gujarat, se construieşte o fabrică pentru producerea anuală a 130 000 t etilenă de calitate superioară, 99,9% puritate. Ingineria, construcţia şi asistenţa tehnică sînt asigurate de compania engleză Lummus. Ca materie primă se utilizează produsele nafta ce sînt cracate în cuptoare de piroliză tip SRT (Short Residence Time). Aceste cuptoare constituie partea caracteristică şi esenţială a procedeului Lummus de fabricare a etilenei, ce permit o mare selectivitate a produselor, reducînd formarea polimerilor şi a cărbunelui.

★

În Bulgaria, în cursul anului 1970 au fost date în funcţiune noi instalaţii industriale. Astfel, s-au produs în plus 15 000 t cauciuc sintetic, 4 700 t mătase poliamidică, 8 500 t fire poliamidice şi 14 000 t polistiren.
Sporul de producţie al industriei chimice şi de cauciuc sintetic a fost de 21%, faţă de 1969.
Creşteri mai importante au fost realizate şi la alte produse, şi anume 26% la acid clorhidric, 13% sodă caustică, 11% îngrăşăminte cu azot şi 20% pentru răşini sintetice.

★

Producţia de tetrahidrofuran a instalaţiei de la Ludwigeshafen — R. F. a Germaniei este în continuă creştere. Astfel, de la 15 000 t/an cît este în prezent, va ajunge la 22 000 t la sfîrşitul acestui an şi la 36 000 t în perioada 1973/1974. Fabrica aplică procedeul Reppe bazat pe acetilenă ca materie primă, despre care BASF afirmă că este mai economic, decît cel care pleacă de la anhidridă maleică.
Corespunzător va creşte şi producţia de acetilenă din cadrul aceluiaşi complex, şi anume de la 60 000 la 90 000 t/an.

★

În cadrul rafinăriei şi combinatului petrochimic de la Slovnaft — R. S. Cehoslovacia —, în cincinalul în curs este planificată o dezvoltare importantă a producţiei de etilenă şi a derivaţilor săi.
Astfel, în acest an a început construcţia unei noi fabrici de etilenă, cu o producţie anuală de 160 000 t, ce urmează să intre în producţie în 1974. După trei ani, această instalaţie se va extinde, ajungînd la 300 000 t/an. Fabrica existentă, de 60 000 t/an rămîne în continuare în funcţiune.
Bazat pe aceasta, Combinatul de la Slovnaft va produce polietilenă de densitate joasă, oxid de etilenă şi glicoli, cauciuc etilenpropilenic şi poliizoprenic. În momentul de faţă, capacitatea acestui combinat reprezintă două treimi din producţia petrochimică a Cehoslovaciei.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Volume parțial molale în soluție diluată determinată prin dilatometrie de injecție. Determinarea volumelor parțial molale la diluție infinită este utilă în diferite scopuri, ca, de exemplu: pentru o mai bună înțelegere a interacțiunilor solut — solvent în soluții polar — nepolar sau polar — polar.
În acest scop a fost pusă la punct o tehnică pentru măsurarea exactă și rapidă a volumelor parțial molale în soluții diluate de solide și lichide, folosindu-se un dilatometru cu injecție. Rezultatele sînt raportate pentru anhidrida maleică, izopren, *trans*-1-metoxi-1,3-butadienă și aducții lor Diels-Alder, anhidrida acidului 4-metil-*cis*-4-ciclohexen-dicarboxilic și anhidrida acidului 3-metoxi-*cis*-4-ciclohexen-1,2-dicarboxilic, fiecare într-o serie de solvenți. Sînt discutate modificările de volum la reacție, în funcție de interacțiuni în soluție.

Grieger, R. A., Chandoir, C. și Eckert, Ch. A., Ind. Eng. Chem. Fundam., **10**, nr. 1, febr. 1971, p. 24–26.

Comportarea în soluție diluată a două anhidride ciclice. A fost studiată activitatea termodinamică, în soluții diluate, de solvenți a două anhidride solide, și anume: anhidrida maleică și anhidrida acidului *cis*-4-ciclohexen-1,2-dicarboxilic (aductul Diels-Alden al 1,3-butadienei cu anhidridă maleică). Coeficienții de activitate, extrapolați la diluție infinită au permis compararea interacțiunilor soluții-solvent.
Drept tehnici experimentale s-au aplicat următoarele:
— cînd solubilitatea solutului a fost scăzută (sub 10% mol), s-au determinat numai date de solubilitate, care apoi au fost corelate în termeni de diferite expresii cu un parametru pentru energia fibrei în exces;
— cînd solubilitatea a fost mai ridicată, s-a folosit un ebuliometru diferențial, pentru determinarea ridicării punctelor de fierbere la concentrații de solut peste 30% mol.

Wong, K. E. și Eckert, Ch. A. Ing. Eng. Chem., Fundam., **10**, nr. 1, febr. 1971, p. 20–23.

Studiul proprietăților termodinamice ale unor amestecuri binare conținînd acid acetic. În continuarea studiilor asupra proprietăților termodinamice ale amestecurilor acid acetic — tetraclorură de carbon, autorul a aplicat rezultatele obținute la amestecuri de acid acetic, cu: *n*-heptan, benzen, toluen, la 20°C. Studiul efectuat arată că datele descriu în mod corespunzător datele de echilibru vapor-lichid ale unor amestecuri binare și dau bune indicații calitative cu privire la entalpia liberă în exces, dar nu pot fi utilizate la calcularea entalpiei de amestecare.

Liszi, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **66**, (4), 1970, p. 411–430.

O aplicare unificată a fotoefectului electrochimic la electrozi de metal. Recent, există o repreocupare cu privire la efectele electrochimice produse prin iradierea interfeței electrod-electrolit, propunîndu-se diferite teorii în acest sens.
În lucrare s-a căutat să se arate că teoria lui Gurney poate fi extinsă ca să includă transferul de sarcină la electrozi, atît fotoexcitat ca și termoexcitat. Sînt arătate diferite procese de absorbție și efectele lor asupra etapei de descărcare de protoni în cazul reacției de dezvoltare de hidrogen, precum și dependența fotoefectului de frecvența radiației; se deduce potențialul de electrod în cazul fiecărui proces de absorbție. În final se fac interpretări cu privire la fotoefectele indicate în literatură.

Matthews, D. B., Aust. J. Chem., **24**, nr. 1, ian. 1971, p. 1–11.

Nomogramă pentru determinarea solubilităților în sistemul $CO(NH_2)_2$—$NH_4H_2PO_4$—$(NH_4)_2HPO_4$—H_2O. Au fost trasate nomogramele de solubilitate în funcție de temperatură în sistemul $CO(NH_2)_2$—$NH_4H_2PO_4$—$(NH_4)_2HPO_4$—H_2O, la un raport molar NH_3: H_3PO_4 = 1:7. Nomogramele prezentate permit determinarea rapidă a condițiilor optime de cristalizare și a solubilităților componentelor în sistemul studiat.

Grîncearov, I. și Ivanov, D., Him. Ind. (Sofia) **43**, nr. 1, 1971, p. 14–16.

Rolul solvatării specifice și nespecifice în procesul de oxidare inhibată a ciclohexanului. S-a studiat influența mediului de reacție (acetat de etil, acid acetic și *p*-diclorbenzen) asupra procesului de oxidare inhibată a ciclohexanului, oxidare care are loc în prezența de α-naftol, 2,4,6-tri*terț*-butilfenol, 2,4,6,-trimetilfenol, 2,6-di*terț*. -butil-4-metilfenol, 2,6-di*terț*-butilfenol la 60°C.
S-au măsurat constantele vitezei de reacție a radicalilor peroxidici, cu inhibitorii susmenționați, în procesul de oxidare a ciclohexanului în diferiți dizolvanți. S-a constatat că acidul acetic și *p*-diclorbenzenul modifică numai forțele de interacțiune electrostatice dintre dizolvant și reactanți.
La oxidarea în soluție de acetat de etil, pe lîngă o interacțiune electrostatică cu mediul, se observă și o solvatare specifică cu dizolvantul, datorate formării de legături de hidrogen între fenoli și acetatul de etil.
Pentru toți inhibitorii studiați s-au determinat constantele de echilibru al formării legăturilor de hidrogen cu acetatul de etil.

Andronov L. M., Zaikov, G. E. Maizus, Z. K. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 2, febr. 1971, p. 328–334.

Cinetica și mecanismul hidroclorurării acetilenei în soluție de complecși ai mercurului și cuprului. Au fost studiate unele legi cinetice și influența diferiților factori asupra hidroclorurării acetilenei, în sistemul $HgCl_2$—HCl—H_2O în scopul obținerii de informații exacte despre studiile și produșii intermediari ai sintezei clorurii de vinil. Este prezentată dependența diferiților parametrii ai procesului de concentrația HCl, la o concentrație a $HgCl_2$ de 2 M, la 60 și 70°C, influența $CuCl_2$ asupra procesului de hidroclorurare. S-a stabilit că în condiții staționare a procesului are loc o scădere a vitezei de hidroclorurare și formare de *trans*-1,2-dicloretilenă. Rezultatele obținute au dus la concluzia că produșii secundari ai hidroclorurării acetilenei sînt derivați *trans*-β-clorvinilici ai cuprului și mercurului și că *trans*-β-clorvinil — clorură de mercur se formează în stadiul reversibil. Datele cinetice obținute concordă mulțumitor cu schema mecanismului reacției de hidroclorurare și atestă identitatea mecanismelor în soluție și în fază gazoasă în prezență de catalizator eterogen.

Temkin, O. N., Alecseeva, N. F., Flid, R. M., Kalia, O. L., Sestakov, G. K., Dolghina, T. I., Dokl. Akad. Nauk, SSSR, Sev. Him., **196**, nr. 4, febr. 1971, p. 836–839.

Cinetica dehidrogenării într-o singură treaptă a butanului la butadienă. S-a cercetat cinetica dehidrogenării butanului pe un catalizator de Al-Cr, conținînd 13% oxid de crom și avînd o suprafață specifică de 53 m^3/g utilizîndu-se un reactor fără gradient. Este prezentată și descrisă schema instalației, precum și condițiile de lucru, modul de desfășurare a cercetărilor cinetice și stabilirea modelului cinetic. S-au obținut ecuațiile cinetice ale dependenței vitezei de transformare în toate direcțiile stereochimice de concentrația butanului, butadienei, butenei și hidrogenului și care iau în considerare modificarea activității catalitice ca urmare a formării de cocs. Forma ecuațiilor cinetice obținute întărește presupunerea existenței unui mecanism cu două centre la dehidrogenarea hidrocarburilor.

Timoșenko, V. I., și Buianov, R. A., Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 1, ian, — febr. 1971, p. 124–131.

Catalizatori de metanizare. I. Efectul condițiilor de precipitare asupra proprietăților catalizatorilor de nichel-crom. S-au stabilit experimental condițiile optime de

coprecipitare a sărurilor de nichel și de crom, în vederea obținerii unui coprecipitat de hidroxizi și carbonați micști, din care, prin calcinare, se obține masa de catalizator neredus NiO—Cr_2O_3. Drept materii prime s-au utilizat bicromatul de sodiu și carbonatul de nichel; precipitarea s-a efectuat în soluție, discontinuu, cu soluții de carbonat de sodiu. Temperatura de lucru la precipitare nu influențează activitatea catalizatorului, dar influențează structura acestuia și capacitatea de a se peletiza.

Activitatea catalizatorilor de NiO—Cr_2O_3 este optimă în cazul unui conținut de peste 90% NiO.

Váhala, J., Chem. Prumysl, **21/46**, nr. 2, febr. 1971, p. 61–67.

Catalizatori de metanizare. II. Condițiile de reducere, pasivare și peletizare și influența acestora asupra proprietăților catalizatorilor de nichel-crom. Descompunerea termică prin calcinare a precipitatului mixt de hidroxizi și carbonați de nichel și crom începe la temperatura de 170°C. Deshidratarea hidroxizilor se termină la 650°C, iar descompunerea carbonaților are loc la temperaturi de 180—750°C. S-a cercetat calcinarea și reducerea catalizatorilor micști NiO—Ce_2O_3, în care raportul în greutate a celor doi oxizi este de 9:1 și 1,8:1. Reducerea s-a efectuat în curent de hidrogen, pentru catalizatorii cu raportul de 1,8:1 temperatura optimă de reducere fiind de 360°C, iar pentru cei cu raportul de 9:1, de 250°C. Activitatea catalizatorilor peletizați înainte de reducere era mai mică decît a celor reduși în stare de pulbere. Activitatea catalizatorilor reduși în formă de pulbere nu scade prin pasivare dacă temperatura stratului de catalizator nu depășește 80°C.

Váhala, Y. și Jadernik, P., Chem. Prumysl, **21/46**, nr. 3, mart. 1971, p. 97–101.

Influența catalizatorilor metalici asupra concentrațiilor staționare de amoniac în descărcări obscure. Se pune în evidență un nou efect al catalizatorilor metalici de la sinteza amoniacului din amestecul azot-hidrogen în plasma descărcărilor obscure.

Concentrațiile staționare de amoniac în prezența Pt, Ag, Fe și Cu sînt mult mai mari decît cele în absența catalizatorilor. Cea mai însemnată creștere în cazul metalelor enumerate s-a observat la platină și este de circa 12—25 ori, la o presiune de 50 și 100 torr și o intensitate de curent de 35 mA. Se presupune că acest fenomen, care nu are analogie în cataliza obișnuită, este nemijlocit legat de mecanismul principial diferit al reacțiilor catalitice în descărcări obscure și care au loc în două etape: particolele active sînt generate în plasma descărcării, iar sinteza moleculelor de NH_3 și stabilizarea lor are loc pe suprafața catalizatorului eterogen.

Eremin, E. N., Malțev, A. N., Belova, V. M., J. Fiz. Him, **45**, nr. 2, febr. 1971, p. 370–374.

Influența structurii superficiale asupra acidității și activității oxidului de aluminiu. Pe baza cercetărilor experimentale a fost dedusă o expresie matematică care exprimă corelația dintre porozitatea și aciditatea, pe de o parte, și activitatea catalitică, pe de altă parte, a catalizatorilor pe bază de oxid de aluminiu. S-a stabilit, de asemenea, relația dintre activitatea oxidului de aluminiu și structura peliculei de hidroxid de aluminiu de pe suprfața granulelor de oxid. S-a demonstrat că activitatea catalitică a oxidului de aluminiu poate fi apreciată cu suficientă precizie cu ajutorul curbei de repartiție a suprafețelor particulelor catalizatorului.

Karapetrov, K. și Spojakina, A., Him. Ind. (Sofia), **43**, nr. 1, 1971, p. 10–12.

Proprietățile acide și activitatea catalitică a catalizatorilor de silicat de zirconiu în reacția de cracare a cumenului. S-a studiat cinetica cracării cumenului pe catalizator de silicat de zirconiu, utilizîndu-se metoda cromatografiei prin impulsuri. Produșii de reacție, atît pe catalizator proaspăt cît și pe cel regenerat, sînt benzenul și propena. Prelucrarea datelor cu ajutorul ecuației Habgood-Bassett a arătat că reacția este de ordinul întîi; s-a stabilit valoarea energiei aparente de activare a procesului (8,5 kcal/mol) din dependența constantei de viteză cu temperatura.

Este arătată influența benzenului (la 450°C) și a apei (la 500°C) asupra activității catalizatorului de silicat de zirconiu, dovedindu-se stabilitatea ridicată a activității sale. În condițiile reacției catalitice, cu ajutorul a două metode diferite (metoda otrăvirii progresive și cea a chemosorbției prin impulsuri) s-a măsurat aciditatea catalizatorului, obținîndu-se rezultate concordante.

În continuare este prezentată posibilitatea delimitării diferitelor tipuri de adsorbție pe catalizatorul ZrO_2—SiO_2 prin folosirea metodei chemosorbției prin impulsuri.

Navalihima, M. D. și Iaroslavțeva, E. I. Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 1, ian. — febr. 1971, p. 132–139.

INGINERIE CHIMICĂ

Reactori cu strat fix cu răcire regenerativă. Reacții exoterme catalizate, ca, de exemplu, oxidarea parțială a etilenei, butenei, *o*-xilenului sau naftalinei, necesită un control al temperaturii în limite restrînse.

În lucrare a fost studiat, din punct de vedere teoretic, un sistem de reactor cu strat fix cu răcire regenerativă care constă în esență din două secțiuni cu rol alternativ — reactor și regenerator de căldură — prin inversarea periodică a fluxului. Dintre avantaje se indică menținerea profilelor de temperatură în limitele necesare, dacă se aleg condiții favorabile de lucru și se diluează catalizatorul cu un solid inert.

Gavalas, G. R., Ind. Eng. Chem. Fundam., **10**, nr. 1, febr. 1971, p. 71–74.

O nouă ecuație de stare cu trei parametri. Ecuații empirice de stare sînt aplicate la calcularea fugacităților și entalpiilor, ca și a densităților, în cazul compușilor puri sau al amestecurilor.

În lucrare a fost propusă o nouă ecuație empirică de stare cu trei parametri:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-b)} + \frac{c}{V(V-b)(V+b)}$$

pentru hidrocarburi (pure sau în amestec), în fază de vapori, parametrii fiind în funcție de temperatură, de condiții critice și un factor acentric. Această ecuație este mai aplicabilă decît ecuațiile cunoscute (ecuația Redlich-Kwong, ca atare sau modificată, și ecuația Benedict-Webb-Rubin, generalizată). Ea poate fi recomandată pentru calcularea fugacităților și modificărilor izoterme în entalpia amestecurilor în fază de vapori.

Lee Byung-Ik și Edmister, W. C., Ind. Eng. Chem, Fundam, **10**, nr. 1, febr. 1971, p. 32–35.

Calculul parametrilor de timp în procesele de distilare discontinuă. Pe baza unei serii de date experimentale au fost deduse ecuațiile cu ajutorul cărora se pot determina: timpul de începere și de terminare a distilării discontinue și intervalul de timp necesar pentru a distila un anumit volum de lichid în funcție de forma vasului și de modul de încălzire al acestuia. În vederea scurtării timpului de calcul s-au trasat o serie de diagrame care permit evitarea unor calcule, asigurînd totuși obținerea unor date suficient de precise pentru efectuarea de calcule tehnice.

Se prezintă un exemplu de calcul.

Ruzicka, J., Chem. Prumysl, **21/46**, nr. 2, febr. 1971, p. 50–54.

Calculul înălțimii zonei de reacție în aparatele industriale de clorurare. Principalii parametri tehnologici ai aparatelor de clorurare cu un strat filtrant de brichete pot fi determinați cu ajutorul unor ecuații diferențiale deduse pe baza bilanțului de materiale. Aceste ecuații permit pe baza datelor de laborator, calcularea înălțimii zonei de reacție din instalațiile industriale de clorurare. Se prezintă un exemplu de calcul referitor la clorurarea brichetelor din concentrate titanifere și cărbune.

Seriakov, G. V., Țvet. Metalli, **44**, nr. 2, febr. 1971, p. 48–50.

COROZIUNE

Mecanismul coroziunii metalelor într-un sistem bifazic electrolit — hidrocarbură. Creșterea coroziunii metalelor în sisteme de două faze, electrolit — hidrocarbură, față de coroziunea corespunzătoare într-un singur electrolit nu a găsit pînă acum o explicație corespunzătoare. Pe baza teoriei cineticii electrochimice în strat subțire de electrolit și a teoriei electrozilor semiscufundați se propune un mecanism. În sistemul bifazic, electrolit-hidrocarbură, apare un element de coroziune în care partea de metal din electrolit devine anod, iar partea metalului aflată în faza de hidrocarbură, deasupra meniscului, catod.

S-au studiat dependențele intensității curentului (μA) de la electrodul de oțel de mărimea electrodului nescufundat (l) în electrolit soluție (NaCl 0,1, $\varphi = -450$ mV) și dependența intensității curentului generat în menisc și în stratul de soluție NaCl 0,1 N de l și φ. Sînt date curbele de polarizare catodică a electrozilor de oțel în soluție de NaCl 0,1 N la diferite valori ale lui l, precum și curbele de polarizare luate la probele de oțel semiscufundate în sistemul format din soluția NaCl 0,1 N — combustibil TC — 1, în prezența și absența substanțelor tensioactive.

Rezultatele obținute prin studiarea cineticii electrochimice concordă bine cu experiențele de coroziune. Modificînd, cu ajutorul substanțelor tensioactive, înmuierea metalului de către hidrocarbură (combustibil TC—1) s-a reușit să se împiedice coroziunea, asigurîndu-se o protecție de 90%.

Rozenfeld, I. L., Jigalov, K. A., și Sadakova, V. N., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **196**, nr. 6, febr. 1971, p. 1379–1382.

CHIMIE ANORGANICĂ

Activitatea titanului și condițiile existenței azoturilor de titan în aliaje ale nichelului cu elementele grupei a VI-a. Avînd în vedere influența elementelor grupei a VI-a asupra activității titanului, s-a cercetat influența molibdenului și wolframului asupra condițiilor de formare a azoturii de titan. S-au stabilit valorile presiunii azotului în fază gazoasă, care corespund echilibrului trifazic (N) — TiN — P_{N_2}, la 1600°C, în aliaje de nichel — molibden și nichel — wolfram cu diferite concentrații de titan. Este examinată reacția titanului din aliaj cu azotul și se dau valorile coeficienților de activitate a titanului (γ_{Ti}) în aliajele de Ni — Mo și Ni — W ale cărei valori cresc cu mărirea concentrației Ti din aliaj. Valorile lui γ_{Ti} obținute diferă de cele din literatură probabil din cauza compoziției nestoechiometrice a azoturilor de titan sau în aliaje.

Condițiile formării azoturilor de titan la 1600°C în aliajele Ni — 20% Mo și Ni — 20% W sînt exprimate sub forma dependenței între titanul dizolvat și presiunea parțială a azotului în fază gazoasă, corespunzătoare începutului formării azoturii la concentrația dată de titan în aliaj.

Dintre datele aliajelor de Ni cu elementele grupei a VI-a b, condițiile formării azoturii de titan sînt cele mai favorabile în aliajul Ni — W.

Fedorcenko, U. I., Averin, V. V., și Samarin, A. M. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him. **196**, nr. 5, febr. 1971, p. 1093–1096.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Evaporarea și concentrarea hidroxidului de sodiu de la electroliza clorurii alcaline. A fost studiată din punct de vedere tehnico-economic evaporarea soluției de hidroxid de sodiu, la electroliza cu diafragmă. Pînă la o concentrație de 50%, cu separare concomitentă de clorură de sodiu, s-a constatat că rezultatele optime sînt obținute cu un evaporator cu mai multe trepte (2 pînă la 4). Concentrarea ulterioară a soluției de NaOH 50% la NaOH anhidru se efectuează cel mai bine într-un evaporator cu film, care corespunde la condițiile de coroziune ivite. În final, topitura de NaOH poate fi turnată în blocuri într-un dispozitiv cu funcționare continuă, sau poate fi trecută în priluri, ușor solubile.

Kühnlein, H. L. Chem. Ing. Tech. **43**, nr. 4, febr. 1971, p. 187–191.

Comportarea în funcționare a celulelor cu mercur cu anozi de titan activați și dimensionabili stabili. Pentru electroliza clorurilor alcaline au fost desemnați anozi cu un schelet de titan acoperiți cu un amestec de oxizi, suprafața electrozilor dovedind a poseda o durată electrocatalitică mare. Sînt discutate îmbunătățirile tehnice aduse procedeului, ca, de exemplu, dispozitivul automat pentru ridicarea anozilor, modificarea scheletului de titan al anozilor, îmbunătățirea contactului între cupru și titan prin folosirea unui aliaj cu punct de topire jos etc.

De Nora, O., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 4, apr. 1971, p. 182–187.

Influența adaosurilor de mineralizatori asupra transformării oxidului de aluminiu în forma alfa. În vederea obținerii unui oxid de aluminiu cu structura cristalină optimă pentru procesul de electroliză, s-a cercetat transformarea aluminei hidratate în α-Al_2O_3 în prezența unor mineralizatori (AlF_3 și H_3BO_3).

Studiind influența adaosurilor de mineralizatori asupra formei cristaline a aluminei calcinate, s-a stabilit că adaosurile de 2—10% fluorură de aluminiu în alumina hidratată duc, în prezența apei, la formarea de hidroxifluorură de aluminiu. Datorită acestui compus, pe curbele termodiferențiale ale procesului de calcinare a aluminei apar efectele termice datorite formării (la 570—585°C) și descompunerii (la 1 200—1 300°C) a oxifluorurilor de aluminiu. S-a stabilit că adaosuri de 2—10% AlF_3 exercită o acțiune de frînare asupra formării α-Al_2O_3. Adaosurile mici de acid boric (0,1—0,5% H_3BO_3) nu influențează transformările cristaline; adaosurile mai mari (2—5%) influențează în mod neesențial procesul de transformare a aluminei în α-Al_2O_3.

Paşkevici, L. A., Gopienko, G. N. și Zavariţkaia, T. A., Ţvet. Metalli, **44**, nr. 2, febr. 1971, p. 37–39.

Distribuția volumară a lichidelor în turnuri în cazul dispersării fazei lichide cu ajutorul injectoarelor pentru vapori—aer. În procesul de producere a acidului fosforic prin procedeul electrotermic, în prima etapă se realizează arderea fosforului în turnuri speciale, prevăzute cu injectoare pentru vapori—aer. Pe baza unei serii de determinări experimentale s-au studiat condițiile de dispersare a fosforului lichid în turnuri și au fost stabilite ecuațiile care caracterizează desfășurarea procesului de dispersare turbulentă a lichidului în întregul volum al turnului. Ecuațiile stabilite, care permit determinarea regimului optim de funcționare a injectoarelor, pot fi utilizate în proiectarea camerelor de ardere a fosforului lichid pentru producerea acidului fosforic.

Lîşevski, A. S., Mosjuhin, A. S. și Mîlnev, V. F., Izv Vissih. Ucebnîi Zavadenii Him. i Him. Tehnol., **14**, nr. 2, 1971, p. 313–318.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Comparație între procedeele de obținere a zincului. Pornind de la descrierea celor mai importante procedee de obținere a zincului, sînt prezentate caracteristicile esențiale ale acestora și discutate diferențele dintre ele. De asemenea sînt indicate diferite aspecte economice ale acestor procedee. Astfel se preconizează că, datorită cheltuielilor ridicate de energie și personal, cum și pentru întreținere, procedeul cu mufe trebuie înlocuit cu timpul cu alte procedee mai adecvate.

Beker, D., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 4, febr. 1971, p. 196–202.

Prelucrarea ilmenitului în vederea obținerii de zgure cu conținut ridicat de titan. Minereul ilmenitic cu un conținut de 4,6% TiO_2; 39,6% FeO; 7,2% Fe_2O_3; 1,3% MnO; 1,2% MgO; 2,5% SiO_2; 2,1% Al_2O_3; 0,2% CaO; 0,2% V_2O_5 a fost brichetat cu cocs metalurgic (140 părți față de stoechiometric necesar) și melasă și, după uscarea brichetelor la temperatura de 120°C, a fost supus reducerii într-un cuptor electric cu arc. În condiții de lucru optime s-au obținut zgure bogate în titan (80—85% TiO_2) și cu un conținut de FeO de ordinul unităților de procente sau chiar al zecimilor de procente.

Slama, I., Chem. Průmysl., **21**/(**46**), nr. 3, mart. 1971, p. 101–103.

Reducerea bioxidului de plumb cu cărbune. S-a cercetat procesul de reducere a PbO_2 cu cărbune, la un raport PbO_2:C = 8 în șarjă, la temperaturi de 320—370°C, în atmosferă de argon. Pe baza datelor obținute a fost formulată următoarea schemă a mecanismului procesului de reducere:

$$1)\ 3PbO_2 = Pb_3O_4 + O_2$$

$$2)\ mO_2 + nC = pCO_2 + qCO$$

$$3)\ 3/2\ PbO_2 + CO = 1/2\ Pb_3O_4 + CO_2$$

Au fost trasate diagramele experimentale care ilustrează desfășurarea procesului.

Aşin, A. K., Rostovnţev, S. T. și Kostelov, O. L., Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Metalli, nr. 1, ian. – febr. 1971, p. 23–26.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Purificarea seleniului și a telurului prin metode bazate pe volatilizarea acestora. S-a stabilit experimental că una dintre cele mai eficiente metode pentru purificarea avansată a seleniului și telurului o constituie rectificarea directă a acestora, pornind de la forma elementară. Purificarea

seleniului se efectuează cu succes în coloane de distilare din grafit silicios, iar a telurului în coloane din cuarț. Din compararea rezultatelor obținute în urma utilizării diferitelor procedee de purificare (chimică, distilare în vid, zonale, rectificare), rectificarea a dovedit o eficiență maximă: pornind de la un material cu un conținut inițial de 1.10^{-2}—1.10^{-4}% impurități, după rectificare se ajunge la un conținut de impurități aflat sub limita de sensibilitate a metodelor analitice uzuale pentru substanțe pure.

Niselozon, L. A., Ustiugov, G. P. și Taraskin, V. V., Țvet. Metalli, **44**, nr. 2, febr. 1971, p. 40—44.

Valorile coeficienților de repartiție a elementelor în timpul topirii zonale. În urma cercetării experimentale a unei serii de sisteme „bi-impuritate", s-a stabilit că valorile coeficienților de repartiție a impurităților aflate în bismutul metalic, în decursul procesului de topire zonală, se repartizează în funcție de așezarea elementelor în sistemul periodic. În cazul elementelor-impuritate, care sînt analogi ai elementului de bază, variația coeficienților de repartiție prezintă o analogie cu variația dimensiunilor elementelor-impuritate. În cazul elementelor care se deosebesc în mod substanțial de metalul de bază, coeficienții de repartiție a impurităților se distribuie în structura materialului conform unei periodicități secundare. Se arată curbele de repartiție a impurităților în bismut și germaniu.

Konovalov, E. E. și Peizulaev, S. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., nr. 1, ian. — febr. 1971, p. 55—58.

CHIMIE ORGANICĂ

Monoclorfenol. Hidroliză controlată. Hidroliza clorbenzenului cu hidroxid de sodiu este aplicată uzual pentru producerea fenolului. Hidroliza clorului din (ArOH)Cl cu formare de $Ar(OH)_2$ nu are însă aplicații practice, datorită, mai ales, a unei serii de produse secundare cu puncte de fierbere ridicate.
În lucrare s-a demonstrat că prin alegerea judicioasă a temperaturii de reacție, raportului molar între monoclorfenol și hidroxid de sodiu, concentrației în hidroxid de sodiu, monoclorfenolii pot fi complet și rapid hidrolizați. Randamentele în produse de reacție cu formulă generală $HO(ArO)_nH$, unde n poate fi 1,2,3, fiind peste 95%. Acești compuși au fost caracterizați, iar proprietățile lor determinate. Ei pot fi utilizați la prepararea unor rășini.

Stoesser, W. C., Sommerfield, E. H. și Widiger, A. H. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. **10**, nr. 1, mart. 1971, p. 76—78.

Sinteza unor izoamilene prin disproporționarea olefinelor. Reacțiile de disproporționare a olefinelor au importanță atît teoretică, cît și aplicativă. În lucrare a fost urmărită sinteza unor izoamilene (3-metil-1-butenă, 2-metil-2-butenă și 2-metil-1-butenă) prin disproporționare din izobutenă (2-metilpropenă), cu propenă sau 2-butenă. Această sinteză prezintă interes pentru convertirea butenelor în propenă și poliizopren. Catalizatorul folosit — oxid de wolfram — silice — a dus la conversii și selectivități ridicate.
Rezultatele experimentale sînt în concordanță cu mecanismul de patru centre pentru disproporționarea olefinelor.
Valorile conversiilor sînt concordante cu cele deduse din considerații de echilibru.

Banks, R. L. și Regier, R. B., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **10**, nr. 1, mart. 1971, p. 46—51.

Oxidarea catalitică a olefinelor cu catalizatori de oxid de cupru modificat cu halogen. În continuarea lucrărilor cu privire la oxidarea 2-metilpropenei cu oxid de mercur modificat cu bioxid de seleniu și bioxid de sulf a fost studiată oxidarea propenei, izobutenei și produselor lor de oxidare primară — metacroleină — cu un catalizator de oxid de cupru modificat cu clor, brom sau iod, elemente cu electronegativități superioare electronegativității cuprului.
S-a constatat că toți acești catalizatori modificați sînt mai selectivi pentru producerea metacroleinei decît oxidul de cupru. Această constatare se explică prin aceea că oxidarea parțială a izobutenei la metacroleină este o reacție de tip p, iar oxidarea ulterioară la bioxid de carbon, o reacție de tip n (în condiții optime). Sînt discutate influențele diferitelor adaosuri, care modifică proprietățile de suprafață ale catalizatorului, ca, de exemplu, schimbarea distribuției celor doi tipi de centre active pentru adsorbția oxigenului și a olefinei.

Mann, R. S. și Yao, K. C. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. **10**, nr. 1, mart. 1971, p. 25—32.

Reacții de oxidare a hidrocarburilor prin analiza termodiferențială la presiune ridicată. Cu ajutorul unei tehnici de analiză termodiferențială la presiune înaltă au fost evaluate oxidările *n*-hexanului, ciclohexanului, benzenului, toluenului, xilenului și izooctanului, studiile asupra izooctanului fiind extinse mai ales asupra definirii influenței concentrației de oxigen și a presiunii asupra reacției de oxidare. Ele au inclus evaluarea influențelor unui bisfenol, ale unei amine și ale unui fosfit (ca antioxidant) asupra caracteristicilor de oxidare a substanței. În studiu au fost incluse influențele a nouă metale și interacțiunile lor cu antioxidanți asupra oxidării izooctanului.

May, W. R. și Bsharad, L., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **10**, nr. 1, mart. 1971, p. 66—69.

Cercetarea mecanismului transpoziției Beckmann a eterilor cetoximelor. La transpoziția eterului picric al benzofenonoximei în soluție de acetonă, în prezența acidului picric — $^{18}O(C_6H_2(NO_2)_3{}^{18}OH)$, deplasarea restului $-OC_6H_2(NO_2)_3$ de la azot la carbon are loc atît printr-un mecanism intramolecular, cît și intermolecular.
Ruperea legăturii $N—OC_6H_2(NO_2)_3$ este ireversibilă.
În soluție apoasă de acetonă, eterul picric al benzofenonoximei suferă transpoziție numai la benzanilidă, unicul produs rezultat în urma transpoziției benzofenonoximei în prezența $C_6H_2(NO_2)_3{}^{18}H$ în mediu de nitrometan. La transpoziția ciclohexanonoximei prin acțiunea benzensulfoclorurii în mediu bazic, oxigenul din mediul de reacție intră atît în caprolactamă, cît și în sarea de sodiu a acidului benzensulfonic, iar la solvoliza esterului acidului sulfuric al ciclohexanonoximei, sub acțiunea $H_2S^{18}O_4$, $CH_3C^{18}O_2H$ sau $K^{18}OH$, oxigenul marcat nu intră în oxima care se formează. Sînt propuse interpretări ale acestor date în scopul lămuririi mecanismului transpoziției Beckmann.

Kuhtenko, I., I., J. Org. Him. **7**, nr. 2, febr. 1971, p. 333—337.

Reducerea catalitică a 4,4′-dinitrofenil-metanului. S-a studiat reducerea dinitrofenilmetanului la diaminodifenilmetan, la presiune atmosferică, în prezența catalizatorilor de schelet (Ni—Al, Co—Al, Cu—Al, Fe—Al) obținuți din aliajele metalelor grupei a VIII-a și 1. Sînt date compozițiile catalizatorilor și condițiile de obținere. S-a stabilit dependența gradului de transformare a nitroderivatului de parametrii procesului: timp de reacție, temperatură, concentrația dinitrodifenilmetanului. (În lucrare s-a folosit metoda planificării experimentelor și este dată matricea planificării și rezultatele experimentărilor). Pe baza acestora s-au calculat coeficienții de regresie a căror exactitate a fost verificată prin testul „t", cu o precizie de 0,05.
Analiza datelor obținute a arătat că randamentul maxim în diaminodifenilmetan pe catalizatorii de Ni—Al, Co—Al, Cu—Al, Fe-Al este de, respectiv,: 69,2; 60,2; 7,8 și 7,5%. Este indicată și dependența randamentului de timpul de reacție la temperatura de 117°C, folosind catalizatori de Ni—Al și Co—Al, valori aproape teoretice fiind atinse, după 15, respectiv, 18 ore.

Iukelson, I. I. Tișenko, T. R., Legaceva, V. V., Him. Promișl., nr. 2, febr. 1971, p. 91—92.

Produșii hidrogenării dinitrililor acizilor izo- și tereftalic. În ultimul timp, produșii de hidrogenare a dinitrililor acizilor tere- și izoftalic — xiilendiaminele au găsit o serie de aplicări ca monomeri la fabricarea fibrelor termorezistente, a materialelor plastice, diizocianaților, polimerizatelor și policondensatelor epoxidice. În lucrare s-au studiat 12 compuși 6 meta și 6 para-izomeri ai derivaților corespunzători ai dinitrililor acizilor izo- și tereftalici: dinitrilii, cianbenzilaminele, xiilendiaminele, metilbenzilaminele, *bis*-(aminometil)-ciclohexanii, aminometilmetilciclohexanii.
Sînt date proprietățile dinitrililor acizilor și derivaților acestora [temperatură de fierbere sau topire, densitate (d_4^{20}), indice de refracție (n_D^{20}), MR_D, conținut în azot), spectrele în infraroșii și ultraviolet, valorile maxime ale absorbției — λ(nm) — coeficient specific de absorbție 1 (g^{-1} cm^{-1} · l).
Complexitatea relativă a spectrelor compușilor studiați este explicată prin prezența unei interacțiuni spin-spin a protonilor, care duce la o separare a semnalelor protonilor grupărilor ami-

nice şi metilenice. Pentru interpretarea exactă a semnalelor obţinute s-au ridicat şi spectrele RMN ale derivaţilor aminei cu acidul respectiv.

Galperin, L. B., Iakuşin, M. I., Şmuliakovskii, I. E., Semenskaia, I. V., Tungusov, V. P., J. Prikl. Him. **44**, nr. 2, febr. 1971, p. 403–408.

Substituţia nucleofilă cu halogeni în nitroderivaţii aromatici. IV. Substituţia cu halogen catalizată de dimetilformamidă. În scopul elucidării rolului bazicităţii catalizatorului şi a împiedicării sterice la substituţia nucleofilă cu halogen a compuşilor nitroaromatici, sînt studiate o serie de amine terţiare, precum şi compuşi aparţinînd altor clase (piridină, N,N-dimetilanilină, N,N-dimetilformamidă, 2,4-şi 2,6-dinitrofenol, 2,4,6-trinitrofenol, 1,2,4-trinitrobenzol, 2,2′-, 4,4′-6,6′-hexanitrodifenilsulfonă etc.) S-a constatat că bazicitatea aminei şi natura catalizatorului au un rol important în substituţie.
Este explicată activitatea ridicată a dimetilformamidei pe baza mecanismului de reacţie şi se arată că raportul $POCl_3$: dimetilformamidă are o influenţă foarte mică asupra direcţiei desfăşurării reacţiei.
Dimetilformamida catalizează substituţia grupelor OH, NO_2, $SC_6H_2(NO_2)_3$, $SO_2C_6H_2(NO_2)_3$ şi SO_3H din nitroderivaţi cu clor. În cazul derivaţilor 2,6-di-şi 2,4,6-trinitrofenolilor, clorul poate înlocui şi o grupare nitro în poziţia 2- dacă reacţia se desfăşoară în exces de dimetilformamidă.

Zbarskii, V. L., Sutov, G. M., Jilin, V. F., Cirkova, R. G. şi Orlova, E. I., J. Org. Him. **7**, nr. 2, febr. 1971, p. 310–314.

Complecşi moleculari ai dianhidridei piromelitice cu aminele. Pe baza spectrelor de absorbţie se poate considera că anhidridele tetraclor şi tetrabromftalice dau complecşi cu azoderivaţii din seria aromatică, iar dianhidrida acidului piromelitic (DAPM) este unul din cei mai tari acizi π. În lucrare au fost studiaţi complecşii dianhidridei cu diferite amine: alifatice, azoaromatice, aromatice.
S-au determinat momentele de dipol ale complecşilor dianhidridei piromelitice în dioxan la 25°C, precum şi frecvenţele de oscilaţie ν (OC—O—CO) a complecşilor.
Sînt prezentate spectrele UV ale dianhidridei, dimetilanilinei, complexului dianhidridei cu dimetilanilina, piridinei şi complexului cu aceasta, precum şi caracteristicile benzilor de absorbţie ale dianhidridei piromelitice şi complecşilor acestuia cu trietilamină, piridină, chinolină, dimetilanilină. De asemenea, s-au studiat dependenţele: Δν (CO) în complecşii DAPM de primul potenţial de ionizare a compuşilor aromatici şi $\Delta\overrightarrow{\mu k}$ a complecşilor DAPM de bazicitatea (pK_a) aminelor. Valorile dipolmomentelor şi spectrelor IR în domeniul de oscilaţii ν (CO) justifică considerarea complecşilor DAPM cu hidrocarburi aromatice şi cu derivaţi ai acestora, drept complecşi cu transfer de sarcină tip π, π^x. Particularităţile complecşilor cu amine pot fi mulţumitor explicate pornind de la presupunerea că sînt, de asemenea, complecşi cu transfer de tip $n\pi^x$. La formarea complexului cu DAPM, dimetilamina se comportă ca donor — π.

Luţkii, A. E., Prejdo, V. V. şi Voronkov, M. G.; J. Obs. Him, **41**, nr. 2, febr. 1971, p. 292–297.

Obţinerea şi proprietăţile sistemului oxidant pe bază de peroxid de hidrogen şi anhidridă acetică. Oxidarea unor substanţe organice cu peroxid de hidrogen decurge lent, fapt pentru care a prezentat interes activitarea peroxidului de hidrogen cu diferite substanţe.
În lucrare sînt prezentate datele privind sistemul peroxid de hidrogen (30%) — anhidridă acetică.
A fost studiată viteza de formare a acidului peracetic la diferite temperaturi (0—20°C) şi dependenţa concentraţiei acidului în sistem de raportul molar al componenţilor (concentraţie maximă la raport anhidridă acetică: peroxid de hidrogen = 1 :1,5—2). Măsurătorile cinetice efectuate în acelaşi interval de temperatură au arătat că creşterea rapidă a concentraţiei peracidului se termină, respectiv, la 90, 120 şi 260 min după amestecarea reactanţilor.
Sînt discutate stabilitatea la păstrare la temperatura ambiantă, cinetica reacţiei sistemului şi a acidului peracetic cu *m*-fenilendiamina la 35 ± 1°C şi la diferite valori de *p*H (viteză maximă de oxidare la *p*H 5,5), capacitatea oxidativă raportată la acid bromhidric, acţiunea bactericidă şi fungicidă a sistemului.

Sapilov O. D., Kostiukovskii, I. L., şi Ospian, V. T., J. Prikl. Him. **44**, nr. 2, febr. 1971, p. 285–290.

Conjugarea în seria compuşilor fosforului trivalent. Fosforul trivalent este, de obicei, considerat analog din punct de vedere electronic cu azotul trivalent. În ultimii ani s-a arătat că substituenţii cu fosfor trivalent nu posedă efect π-donar, care este propriu, într-o măsură mai mică sau mai mare, grupelor conţinînd elemente ale perioadelor II şi III cu perechi de electroni neparticipanţi. Din contră, substituenţilor cu fosfor trivalent le este propriu efectul π-acceptor (caracteristic grupelor care orientează substituţia în *meta*). Acest efect este, probabil, condiţionat de interacţiunea cu orbitalii liberi ai fosforului. Astfel, fosforul trivalent, spre deosebire de elementele perioadelor II şi III, cu o pereche de electroni neparticipanţi, nu prezintă conjugarea p-π.
Absenţa, la perechea neparticipantă de electroni de la atomul de fosfor la posibilităţile de delocalizare (sau capacitatea ei redusă) a fost explicată prin creşterea caracterului *s* al orbitalului cu perechea neparticipantă, ceea ce s-a confirmat de datele referitoare la unghiurile de valenţă din compuşii fosforului trivalent. În lumina acestei ipoteze sînt tratate proprietăţile compuşilor fosforului trivalent în stare optică neexcitată şi excitată.
Sînt discutate proprietăţile fizice (stabilitatea de configuraţie, dipolmomentele fosfinelor), proprietăţile chimice şi fizicochimice (influenţa electronică a fosforului trivalent ca substituent în moleculă, reacţii la perechea de electroni neparticipanţi şi proprietăţile unor compuşi de tip special (fosfurile acizilor carboxilici, nitrili ai fosforului trivalent, fosfociclohexadiene, iar apoi spectrele U.V. ale fosfinelor şi reacţiile moleculare ale compuşilor aromatici ai fosforului trivalent. Toate proprietăţile sînt în concordanţă cu ipoteza despre caracterul *s* al perechii de electroni neparticipanţi ai fosforului. Articolul are 361 de referinţe bibliografice.

Tvetkov, E. N. şi Kabacinik, M. I., Usp. Him, **40**, nr. 2,febr. 1971, p. 177–225.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Utilizarea difenilsulfonei rezultate la fabricarea fenolului. Economicitatea fabricării fenolului poate fi îmbunătăţită simţitor prin folosirea produşilor secundari. La fabricarea fenolului prin sulfonare, la faza de formare a acidului benzensulfonic ca produs secundar se formează difenilsulfonă, cu randament de circa 0,5%.
Sînt indicate informaţiile de literatură privind utilizările difenilsulfonei. Aceasta se utilizează la fabricarea: 4,4′-diaminodifenilsulfonei, — care cu acizii adipic şi sebacic formează o poliamidă, — la obţinerea polimerilor epoxidici, a 3,3′-diaminodifenilsulfonei folosită la obţinerea polisulfonamidelor şi a fibrelor termorezistente. Prin nitrarea difenilsulfonei şi apoi reducerea grupărilor nitro se obţine 3,3′-diaminodifenilsulfonă.
Difenilsulfona formată în stadiul de sulfonare a benzenului este mult mai pură (conţinînd doar acizi benzen- mono- şi disulfonici), decît cea care se formează la topirea alcalină a benzensulfonatului de sodiu (şi care conţine fenol, resorcină, difenilsulfonă, difenileteri).
Difenilsulfona poate fi separată din masa de reacţie prin centrifugare.
Este dată schema de principiu pentru utilizarea difenilsulfonei.

Ghitis, S. S., Ivanov A. V., Prosperov, S. M., Cistiakov, L. V., Imas I. I., Him. Promişl., nr. 2, febr, 1971, p. 92–93.

LACURI ŞI PIGMENŢI

Aplicarea noţiunilor de parametru de solubilitate şi sarcini ale pigmenţilor la formularea sistemelor pigmentate. Scopul studiului aplicativ este determinarea unor parametri pentru caracterizarea pigmenţilor, lianţilor şi solvenţilor.
Deşi la alegerea unui solvent pentru un anumit liant sau un amestec de lianţi, se pot folosi diferite sisteme de parametri şi solubilitate, pentru dispersia pigmenţilor trebuie alese, pe cale empirică, compoziţiile cele mai adecvate. Măsurîndu-se malaxabilitatea, viscozitatea, luciul, nuanţa şi transparenţa ale unei serii de pigmenţi în diferiţi lianţi s-a constatat că rezultatele optime în ceea ce priveşte aceste proprietăţi se obţin la mijlocul gamei de solubilitate a lianţilor.
Pe baza sarcinilor pigmenţilor şi structurii lor chimice, se deosebesc pigmenţi acizi, bazici şi amfoteri, ceea ce permite o combinare a lianţilor, solvenţilor şi pigmenţilor adecvaţi. Ca exemplu sînt indicate caracteristicile a trei pigmenţi de ftalo-

cianină de cupru, modificația cristalină β cu sarcini electrice opuse.

Vinther, A. și Sorensen, P. Farbe Lack, 77, nr. 4, apr. 1971, p. 317–325.

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Probleme tehnologice și de aparatură în procesele de producție a substanțelor superficial active neionice. Pe baza datelor din literatură și a experimentărilor proprii se prezintă o sinteză a aparatelor utilizate pentru obținerea substanțelor superficial active neionice din materii prime pe bază de grăsimi și din oxid de etilenă. S-a stabilit că productivitate aparatelor cu funcționare discontinuă (de tipul reactoarelor cu agitatoare) scade pe măsură ce se mărește volumul aparatelor. În cazul utilizării aparatelor cu funcționare continuă, de tipul turnurilor de reacție, care funcționează la temperaturi și presiuni ridicate (pînă la 400°C și pînă la 150 atm), se obțin productivități de 100 și chiar de 1 000 ori mai mari, iar produsele rezultate se caracterizează prin omogenitate ridicată și o culoare mai deschisă. Se dau schemele principalelor tipuri de reactoare utilizate în fabricarea substanțelor superficial active neionice.

Pasternak, T., Przondo, J. și Bielous, E., Chemik, **24**, nr. 2, febr. 1971, p. 53–58.

APE REZIDUALE

Epurarea apelor reziduale de la sinteza *p*-terț-butilfenolului. Una din sintezele *p*-terț-butilfenolului este alchilarea fenolului cu izobutena în prezență de acid sulfuric. Apele reziduale de la această sinteză conțin fenol și acid sulfuric.

În lucrare este prezentată schema instalației de fabricare a *p*-terț-butilfenolului, cu partea de epurare a apelor reziduale. Experimentările descrise s-au făcut pe o instalație cu o productivitate de circa 5 kg/h. Neutralizarea acidității s-a realizat cu o soluție de Na_2CO_3 de 15%, iar fenolul a fost înlăturat prin extracție cu eter diizopropilic, la 40°C. S-a experimentat extracția într-o singură treaptă, respectiv trei trepte; rezultate bune, care să permită epurarea biochimică ulterioară, s-au obținut, doar în cel de al doilea caz.

Metoda descrisă prezintă avantajul utilizării unei aparaturi simple, de epurare continuă și înlăturarea avansată a fenolului din ape.

Spivak, R. E., și Lineţkii, V. A., Him. Promîșl., nr. 2, febr. 1971, p. 151–152.

CHIMIE ANALITICĂ

Unele probleme cu privire la separarea elementelor în urme prin precipitare. VII. Determinarea unor cantități mici de cupru, zinc, nichel, cobalt și argint în roci, după precipitare cu hidroxid de amoniu. Pentru stabilirea unor metode de determinare a diferitelor elemente, autorii au întreprins un studiu cu privire la efectele de interferare, care a dus la eliminarea unor metode de mascare, cunoscute parțial din literatură. Metoda combinată, stabilită de ei pentru determinarea cuprului, cobaltului, nichelului, zincului și argintului, prezente în roci în mici cantități, este următoarea:

— cuprul, cobaltul și zincul au fost determinați spectrofotometric prin măsurarea densității optice a complexului de cupru cu dietilditiocarbamat, a cobaltului cu sarea nitrozo R, iar a zincului, cu ditifonă;

— nichelul a fost determinat cu dimetilglioximă;

— argintul prin capacitatea lui catalitică de a oxida Mn^{2+}.

Ioni cu efecte de interferare, ca, de exemplu, ioni de fier, trebuie îndepărtați cu o soluție 2M în NH_4OH și 2M în NH_4Cl. În timp ce cobaltul și nichelul pot fi determinați din soluție, cuprul, nichelul și zincul trebuie în prealabil separați. (Eficiența separării a fost urmărită prin tehnica trasorilor radioactivi).

Gorbicz, M. și Upor, E., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **66 (4)**, 1970, p. 373–382.

Analiza calitativă în cromatografia de gaze. Sînt expuse cele mai raționale și răspîndite metode calitative de analiză cromatografică de gaze a componenților sistemelor organice complexe.

Sînt trecute în revistă reacțiile chimice calitative utilizate la determinarea grupelor funcționale, utilizarea indicelor de retenție pe diferiți adsorbenți și diferite faze staționare (identificarea prin metoda comparării valorilor de retenție, analiza funcțiilor termodinamice ale dizolvării, folosirea detectorilor selectivi pentru identificare în cromatografia de gaze, precum și metode fizico-chimice de cercetare a substanțelor: cromatografie în strat subțire, analiza elementară, piroliză.

Articolul are 147 de referințe bibliografice.

Korol, A. N., Usp. Him, **40**, nr. 2, febr. 1971, p. 328–348.

DIVERSE

Liniile generale ale dezvoltării cercetărilor economice în industria chimică. Se expun principalele probleme legate de dezvoltarea cercetărilor economice aplicative în industria chimică. Se prezintă rolul cercetărilor economice în industria chimică și eficiența pe care o au acestea asupra procesului de atingere a unei economicități maxime în producție. Se dă o clasificare a direcțiilor principale de cercetare economică: — prognoză și programare în industria chimică; — analiza economică a dezvoltării mondiale a industriei chimice; — localizarea forțelor de producție; — probleme de economie a cercetărilor; — utilizarea metodelor matematice în industria chimică; —metodologia calculelor economice; —specializarea producției; — studiul cerințelor generale ale economiei, ș.a.

Filasiewicz, A., Chemik, **24**, nr. 2, febr. 1971, p. 40–43.

Metoda de curățire modernă prin jet. Curățirea prin jet este un domeniu de curățire industrială. Ea cuprinde mai multe metode de lucru, care au drept caracteristică comună faptul că se folosesc de un jet presat printr-o duză. Sînt descrise și prezentate ilustrativ: metoda „veritabilă" de curățire cu abur, metoda „clasică" de curățire cu abur, procedeul cu jet la presiune medie, procedeul cu jet la presiune ridicată, curățirea cu jet de apă rece, precum și aplicații speciale ale curățirii prin jet (curățiri de fațade, dezinfectări și decontaminări, fosfatări cu abur și apă fierbinte etc.).

Pollack, A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **97**, nr. 8, apr. 1971, p. 249.

Utilizarea freonilor și a ultrasunetelor în procesele de purificare. Se prezintă o amplă trecere în revistă a aparatelor utilizate pentru purificarea cu ajutorul ultrasunetelor utilizate în prezent la scară largă pentru curățirea suprafețelor diferitelor piese din sticlă, metal, materiale plastice. Drept mediu fluid de curățire cu ultrasunete s-au dovedit deosebit de indicați freonii (derivații fluorurați ai hidrocarburilor clorurate).

Utilizarea combinată a ultrasunetelor și a freonilor permite efectuarea unor purificări avansate într-un timp foarte scurt (de ordinul secundelor). Se dau schemele unor aparate.

Kowalska, E., Chemik, **24**, nr. 2, febr. 1971, p. 58–61.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere· Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43404

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE BUCUREŞTI
COMBINATUL CHIMIC VICTORIA
COMBINATUL
CHIMIC
VICTORIA
Str. Aleea Uzinei nr. 8 tel. interurban 3
Livrează:
Amoniac
Acid azotic 98% şi 53%
Sulfat şi hidrat de hidrazină
Bicarbonat de amoniu tehnic
Bicarbonat de amoniu alimentar
Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (oleum)
Acid sulfuric pentru acumulatori
Sulfit de sodiu tehnic anhidru
Sulfit de sodiu cristalizat pentru uz fotografic
Metanol de sinteză
Formaldehidă tehnică
Paraformaldehidă
Hexametilentetramină tehnică
Hexametilentetramină farmaceutică
Adezivi ureoformaldehidici pentru industria lemnului (Urelit P.C.R.)
Răşini ureoformaldehidice pentru împîslituri de sticlă (Urelit I.S.)
Răşini ureoformaldehidice pentru apreturi textile (Viopret T.R.)
Schimbători de ioni:
Vionit CS-3-cationit puternic acid
Vionit AT-1-anionit puternic bazic
Vionit AS-1-anionit mediu bazic
Nitroceluloze

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

produce:

OXIGEN TEHNIC:

tip 99 min 99% vol. oxigen
tip 98 min 98% vol. oxigen
tip 97 min 97% vol. oxigen

AZOT COMPRIMAT:

calitatea I — min. 99,8% vol. azot
calitatea II — min. 97,5% vol. azot

AZOTAT DE AMONIU:

îngrăşământ agricol granulat, conţinut
în azot: min. 34,5%
umiditate max. 1%

AMONIAC TEHNIC:

calitatea I — min. 99,8% amoniac
calitatea II — min. 99,6% amoniac

UREE GRANULATĂ ÎNGRĂŞĂMÂNT:

tip I min. 46,2% azot

UREE FURAJERĂ:

tip II min. 46% azot

UREE TEHNICĂ:

tip III 46,2% azot

NITROCALCAR 28% azot

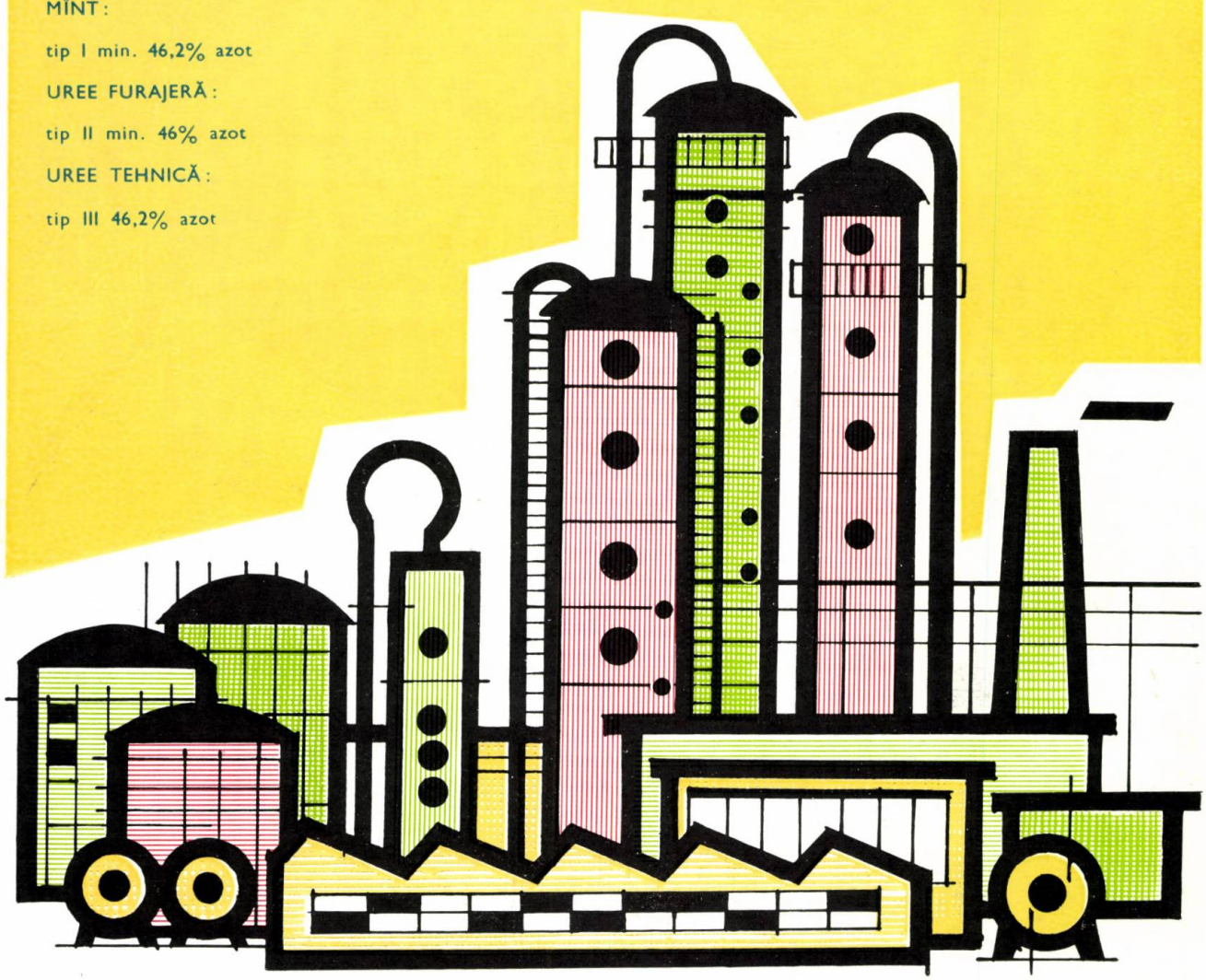
CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO şi SiO_2

CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

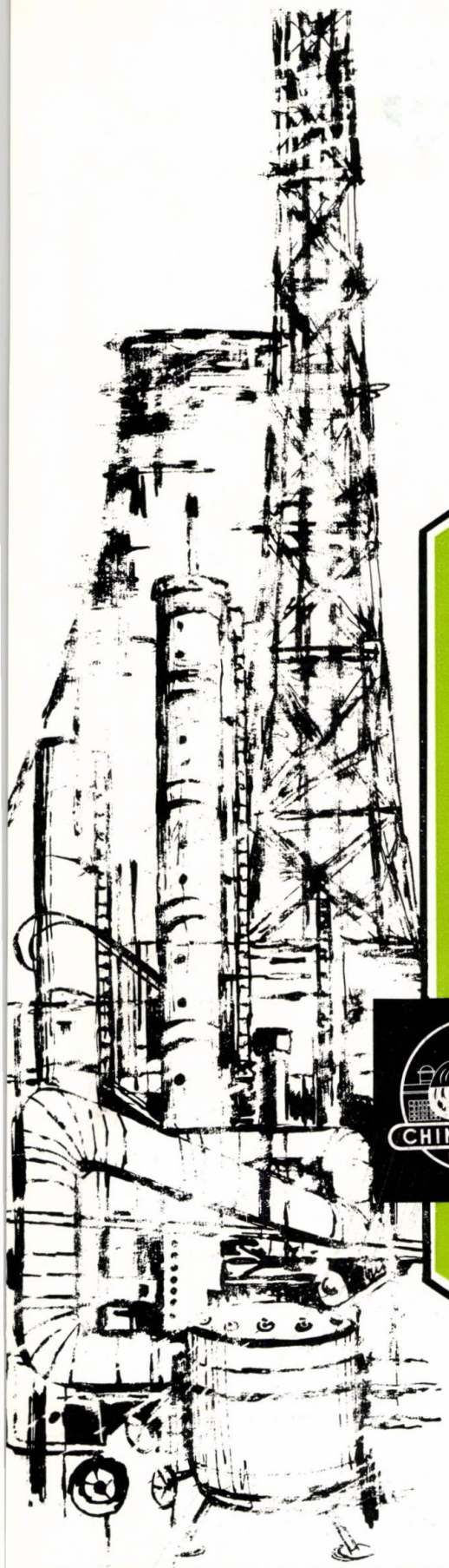
CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de alumină

CATALIZATOR DE ZINC pe cărbune activ pentru sinteza acetatului de vinil

BUTANOL min 95%
ACID ACETIC 98,5%
POLIACETAT DE VINIL
ACID NICOTINIC ZOOTEHNIC ŞI FARMACEUTIC



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI



CHIMIMPORT BUCHAREST ROMANIA

exports:

INORGANIC SUBSTANCES:

Calcium carbide — soda ash — caustic soda — sodium bicarbonate — sodium silicate — calcium chloride — lime chloride — silica gel — sodium dichromate — aluminium chloride — aluminium sulphate — magnesium oxyde — magnesium carbonate

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES:

Isobutanol — octanol (2-ethyl-hexanol) — acetone — acrylonitrile acetonitrile — trichloroethylene — methylene chloride — propylene phenol — alkylamines

CARBON BLACKS: types: isaf, isaf-hs, haf, haf-hs, fef, srf-I, srf-II, pmc

AGRICULTURAL CHEMICALS:

Insecticides based on dichloro-diphenyl-Trichloro-ethane;
Insecticides based on hexachlor;
Rocyclohexane;
Criptodin (fungicide on basis of ethylmercurie-chloride);
2,4 D (Weed killer);
Choline chloride 70 % Solution (animal feed supplement).

METAL NAPHTHENATES:

Lead naphthenate — manganese naphthenate

ORGANIC ACIDS:

Formic acid — oxalic acid — naphthenic acids

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

CHIMIMPORT — BUCHAREST — ROMANIA
Bd. Republicii 10 or P.O. Box 525
Cable: CHIMIMPORT BUCHAREST
Telex: 184 and 185
Tel.: 16.06.36

UZINA DE SUPERFOSFATI SI ACID SULFURIC

Produce:

PENTRU INDUSTRIE

Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
Acid sulfuric reactiv
Nămol selenios
Cenuși de pirită cu 52% Fe
Acid fosforic
Acid fluosilicic
Criolit
Fluorură de sodiu
Fluorură de aluminiu tehnică
Fluorotitanat de potasiu
Bioxid de siliciu coloidal
Bioxid de zirconiu
Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat
46—48% P_2O_5
Superfosfat simplu pulbere
18—20% P_2O_5
Superfosfat simplu granulat
18—20% P_2O_5

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — BUCUREȘTI

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE

TURNU MAGURELE

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

TREI TIPURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

I: 15—48—0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)
II: 23—23—0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)
III: 13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

ACID SULFURIC TEHNIC CU CONCENTRAȚIA 95,5—98,5%
ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULATE N.P.K.
FLUOROSILICAT DE SODIU

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE BUCUREȘTI

LAMPART

UZINELE INDUSTRIEI EMAILULUI

Budapesta 10 c.p. 41
tel: 149—530 adr. telegr.: LAMPART Budapest
telex: 487

UZINELE INDUSTRIEI EMAILULUI « LAMPART » PRODUC ŞI EXPORTĂ URMĂTOARELE APARATE CHIMICE VITRO-EMAILATE REZISTENTE LA ACID:

- Rezervoare cu malaxor: 30—12 000 l/volum nominal
- Capsule: 30 l—5 000 l
- Capsule cu malaxor: 250 l—2000 l /volum nominal
- Capsule basculante:
  colector fără înveliş 30 l—3 000 l
  colector vertical 1 600 l—8 000 l
  colector orizontal 3 000 l—20 000 l /volum nominal
- Filtru sub presiune: cu sau fără înveliş 100 l—3 00 l
- Rezervoare: pentru depozitarea de alimente, pentru sucuri şi pentru diferite concentraţii: capacitatea 3 000 l—20 000 l
- Schimbătoare de căldură tubulare: 0,35—1 m^2 suprafaţă de schimb
- Schimbătoare de căldură multitubulare: 2,3—4,5 m^2 suprafaţă de schimb
- Schimbătoare de căldură cu disc: 3—20 m^2 suprafaţă de schimb
- Instalaţii de distilare:

a) 30—50 l capacitate cu condensator monotubular şi colector

b) 150—1250 l capacitate cu condensator multitubular deflegmator şi colector

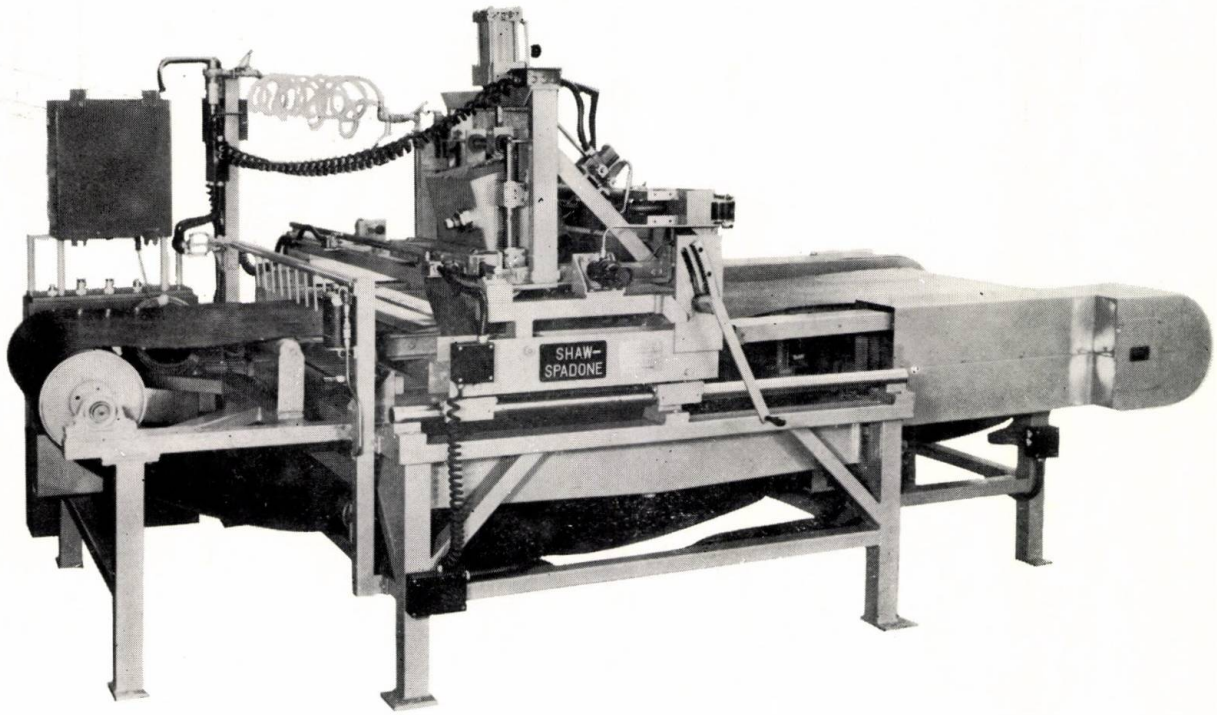
c) 500—6 300 l cu condensator multitubular, respectiv, cu disc, conductă de recirculaţie şi colector.

- Autoclave de înaltă presiune din oţel rezistent la acid, pentru laboratoare 1—4 l capacitate în următoarele variante constructive:
  a) autoclave orizontale cu malaxor magnetic;
  b) autoclave vibratoare de înaltă presiune;
  c) autoclave rotative de înaltă presiune.

ACESTE APARATE SÎNT ACOPERITE CU VITRO-EMAILUL LAMPART UNIVER 80 KOBALT

Unde găsiţi instalaţii pentru fabricarea rapidă de anvelope?

AICI!



SHAW-ROBINSON CALENDERS

Una din instalaţiile Francis Shaw este Tăietorul Automat de Bandă de rulare de 36 inch ,,Shaw Spadone M2". Această maşină de mare viteză este înzestrată cu control electronic de precizie pînă la 25 tăieri şi viteză a benzii de rulare pînă la 23 m (75 feet) pe minut, cu un unghi de tăiere reglabil între 15 şi 30 grade. Lăţimea maximă a benzii de rulare: 91 cm (36 inch); grosimea maximă: 5 cm (2 inch). Lungimea benzii e măsurată de un contor electronic cu impulsuri, toleranţe a lungimii de tăiere: ± 3 mm (1/8 inch). Un dispozitiv automat de siguranţă cu 2 comutatoare împiedică grosimi excesive de material sau trecerea de material îndoit prin zona de tăiere; operaţia de tăiere este oprită şi tot aerul este eliminat din sistemul maşinii, pentru siguranţă maximă. Cotu-rile de manivelă, lanţurile, transmisiile şi cuplajele pneumatice ale maşinii sînt prevăzute cu apărătoare.

ECHIPAMENTUL SHAW SPADONE include o vastă gamă de: tăietoare hidraulice şi pneumatice de baloturi, tăietoare verticale de pînză armată, tăietoare oblice, tăietoare orizontale la unghi mic, înfăşurătoare continui pe pînze, derulătoare de pînze, cementatoare de capete de bandă, etc. care se pot livra şi cu dispozitive de adaptare la cuţite rotative şi stivuitoare.

MAŞINI INDIVIDUALE, FABRICI ŞI INSTALAŢII COMPLETE PENTRU INDUSTRIILE DE CAUCIUC ŞI MATERIALE PLASTICE

Îndelungata noastră experienţă în proiectarea şi fabricarea instalaţiilor pentru industria de cauciuc şi materiale plastice ne dă posibilitatea să proiectăm instalaţii complete, efectuînd montajul şi punerea în funcţiune.
Shaw Robinson Service vă stă la dispoziţie pe orice punct de pe glob.

Specialişti în Industria Cauciucului şi a Materialelor Plastice.

FRANCIS SHAW

Francis Shaw & Co. Ltd.,

Oficiul de vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester Tel. 061—2231313 (15 linii)
Telex: 66 70 57
Birouri la Londra, Birmingham şi Canada
Agenţi şi reprezentanţi în toate ţările.

PUBLICOM

VITRO-EMAILUL—UNIVER 80

Aparatele acoperite cu vitro-emailul UNIVER 80 pentru industria chimică, produse ale Uzinelor Industriei Emailului « LAMPART », reunesc calităţile oţelului cu calităţile sticlei, şi anume: rezistenţa mecanică cu rezistenţa anticorosivă superioară.
Proprietatea anticorosivă a vitro-emailului UNIVER 80 se reflectă atît prin durata de funcţionare mărită a aparatelor, cît şi prin faptul că procesele de producţie din aceste instalaţii nu suferă nici un fel de perturbaţii, iar produsele realizate se disting prin puritatea lor chimică.
Aparatele prezintă, de asemenea, şi un anumit grad de rezistenţă la şocuri termice. Duritatea şi netezimea la suprafaţă a emailului asigură o rezistenţă la uzură şi se poate curăţa uşor.
Uzinele « LAMPART » sînt preocupate să perfecţioneze continuu sortimentul de emailuri şi de aparate pentru industria cnimică atît în cadrul laboratoarelor de cercetare uzinale, cît şi pe baza colaborării cu institute de cercetare

1. REZISTENŢA LA UZURĂ

Rezistenţa la uzură este una din calităţile cele mai importante ale aparatelor « LAMPART ». Rezistenţa la uzură a emailului a fost testată pînă în prezent pe plan mondial numai sporadic. Puţinele date din literatura de specialitate se referă numai la cercetări efectuate în condiţii care nu corespund realităţii practice. În uzinele « LAMPART », însă, au fost verificate aceste calităţi în condiţii reale.
Pe baza unor măsurători, unde s-a ţinut cont de solicitările reale care apar în timpul exploatării, s-au determinat: influenţa durităţii, a mărimii granulelor şi a concentraţiei asupra uzurii.
Încercările au fost efectuate într-un autoclav de 50 l capacitate constatîndu-se că la o concentraţie de 200 g/l granulaţie de uzură şi 100 rot/min stratul de protecţie al aparatelor se uzează cel mai puţin.
Cel mai mult este supusă uzurii porţiunea malaxorului imersat în sedimentul materialului solid. Rezistivitatea învelişului de email al malaxoarelor noastre, rezistenţa comună a granulelor de cuarţ şi corindon faţă de coroziune şi uzură sînt redate în tabela ce urmează:

Gradul de rezistenţă la coroziune	faţă de granulele de cvarţ	corindon
Total rezistenţa pînă la	170 μ	pînă la 60 μ
Puternic rezistent pînă la	400 μ	pînă la 140 μ
Corespunzător rezistent pînă la	700 μ	pînă la 470 μ
Puţin rezistent pînă la	945 μ	pînă la 620 μ
Nerezistent peste	945 μ	pînă la 620 μ

În condiţii egale, malaxorul acoperit cu un material de 5 Mohs duritate, este de 25 ori mai rezistent decît malaxorul acoperit cu corindon.

2. ŞOC TERMIC

Una dintre cele mai frecvente cauze ale defecţiunilor semnalate în cursul exploatării la aparatele noastre, este o bruscă variaţie de temperatură. Pentru a preciza efectul unui astfel de factor important s-au întreprins în uzinele « LAMPART » probe la oboseală. Pe baza acestor încercări de laborator s-a constatat că vitro-emailul UNIVER 80 supus de 500 de ori unei răciri bruşte de la 225°C la 20°C, nu suferă nici un fel de deteriorare.

3.0 REZISTIVITATE CHIMICĂ

Una dintre cele mai importante calităţi ale vitro-emailului « LAMPART » UNIVER 80, este rezistenţa sa superioară la coroziune.

3.1 COROZIUNEA. Prin coroziunea emailului se înţelege schimbarea intervenită la suprafaţa vitro-emailului sub influenţa mediului de contact. Aceasta se produce din cauza unor procese chimice şi fizico-chimice.

3.2 ROLUL COMPONENŢEI EMAILULUI. Referitor la corelaţia dintre compoziţia emailului şi coroziune este necesară cunoaşterea forţelor de legătură ale fiecărui component în cadrul structurii emailului, respectiv a naturii straturilor pasive care se formează — în raport cu compoziţia — pe suprafaţa emailului.

3.3 ROLUL SUBSTANŢEI ACTIVE. Adecvarea substanţelor active la calitatea materialului, se apreciază în raport cu cele componente ale glazurii care sînt atacate cel mai mult în cursul procesului de coroziune. Cei mai dăunători agenţi sînt substanţele care atacă siliciul, acesta fiind componentul principal al structurii reticulare a emailului, ca fluorura de hidrogen, acidul fosforic concentrat şi leşiile concentrate.
Experienţele au dovedit că emailul « LAMPART » UNIVER 80 rezistă cel mai bine la acizi, indiferent de concentraţie, cu excepţia fluorurii de hidrogen şi acidului fosforic concentrat. Faţă de leşii emailul nostru prezintă o rezistenţă limitată.

3.4 EFECTUL GRADULUI DE CONCENTRAŢIE. Prin mărirea concentraţiei se observă, în general, la o anumită limită medie, un efect maximal, care la o creştere continuă a concentraţiei nu se intensifică vizibil, ci dimpotrivă prezintă chiar o scădere.

3.5 EFECTUL TEMPERATURII. Emailul « LAMPART » UNIVER 80 este rezistent faţă de acizi pînă la 185°C. În cazul leşiilor nu se impun limite pînă la 30°C; la 50°C se admite folosirea unui mediu pînă la 14 *p*H şi la 100°C pînă la 13 *p*H.

3.6 PASIVIZAREA. Datorită compoziţiei sale vitro-emailul « LAMPART » UNIVER 80 prezintă o capacitate deosebită de pasivizare. Aceasta reiese din faptul că, între gradul de coroziune şi durata de acţiune există o relaţie parabolică.

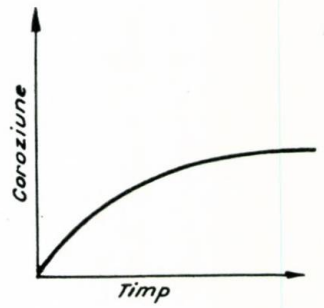


Fig. 1. Durată-coroziune.

Din cercetările noastre reiese că viteza de coroziune scade la început brusc, apoi din ce în ce mai moderat, iar la valoarea limită se apropie de zero

(fig. 2). În acest fel emailul produs de noi devine cu timpul din ce în ce mai rezistent față de acțiunea acidă.

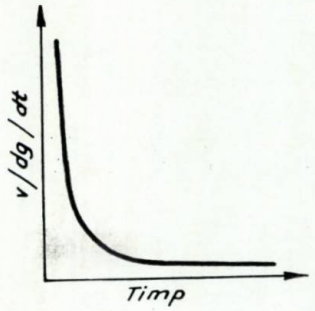


Fig. 2. Vizeza de coroziune-timp.

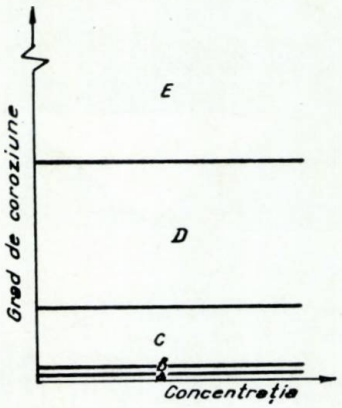
3.7 CARACTERIZAREA GRADULUI DE COROZIUNE. Gradul de coroziune poate fi caracterizat numeric prin următoarele cantități:

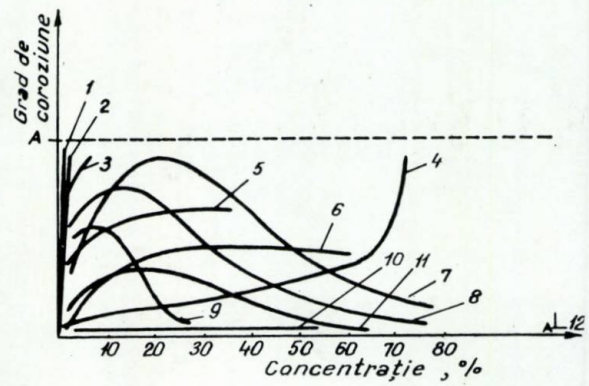
a) prin cantitatea dislocată de material în raport cu unitatea de suprafață exprimată în mg/cm^3 respectiv în g/m^2;

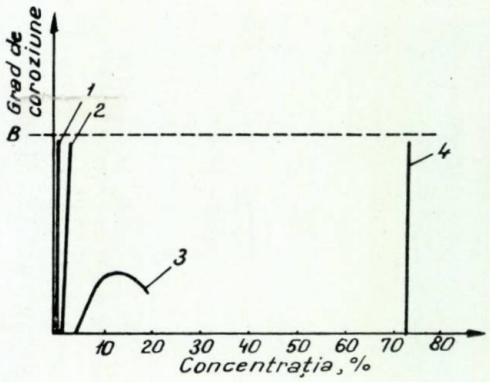
b) prin reducerea grosimii stratului exprimat prin mm/an.

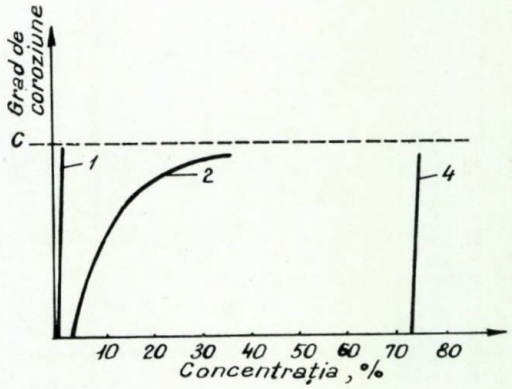
Prin aplicarea ultimei metode, Uzinele LAMPART au fixat următoarele nivele de rezistență la coroziune:

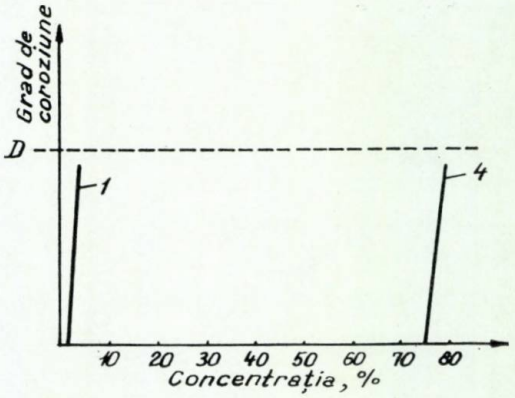
Total rezistent	A
Puternic rezistent	B
Corespunzător rezistent	C
Puțin rezistent	D
Deloc rezistent	E











Diagramele 1—5

1 — hidroxid de sodiu; *2* — carbonat de sodiu; *3* — trifosfat de sodiu; *4* — acid fosforic; *5* — acid clorhidric; *6* — acid oxalic; *7* — acid sulfuric; *8* — acid azotic; *9* — acid formic; *10* — acid citric; *11* — acid acetic; *12* — solvenți organici.

Raportul de calitate a unui nivel față de celălalt este redat în diagramă. Prin aplicarea acestor nivele de rezistență anticorosivă reprezentăm în mod grafic rezistența chimică a emailului UNIVER 80 produs de Uzina LAMPART în comparație cu alte materiale de mare uzanță.

UZINELE INDUSTRIEI EMAILULUI « LAMPART »
Budapesta 10 — Ungaria — x Gergely-U. 27-c.p. 41 — tel. 14 95 30 adresa telegr. Lampart
Budapesta — telex: 487

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest — Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM. Bucarest

RÉCLAME

• *Moderne* • *Frappante* • *Efficiente*

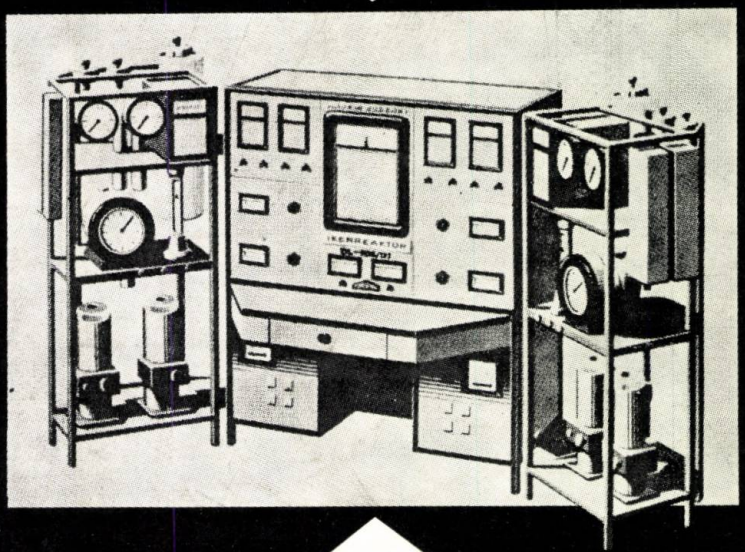
adressée au marché roumain en pleine évolution

REACTOR CONTINUU DE MASĂ SISTEM NAKI
Tip OL—105/01

Produs de Institutul de Cercetări în domeniul Presiunilor înalte (NAKI), pentru lucrări de cercetări referitoare la catalizatori şi procese de cataliză. Cuprinde două circuite de reactor separate, care vor fi folosite independent unul de altul.

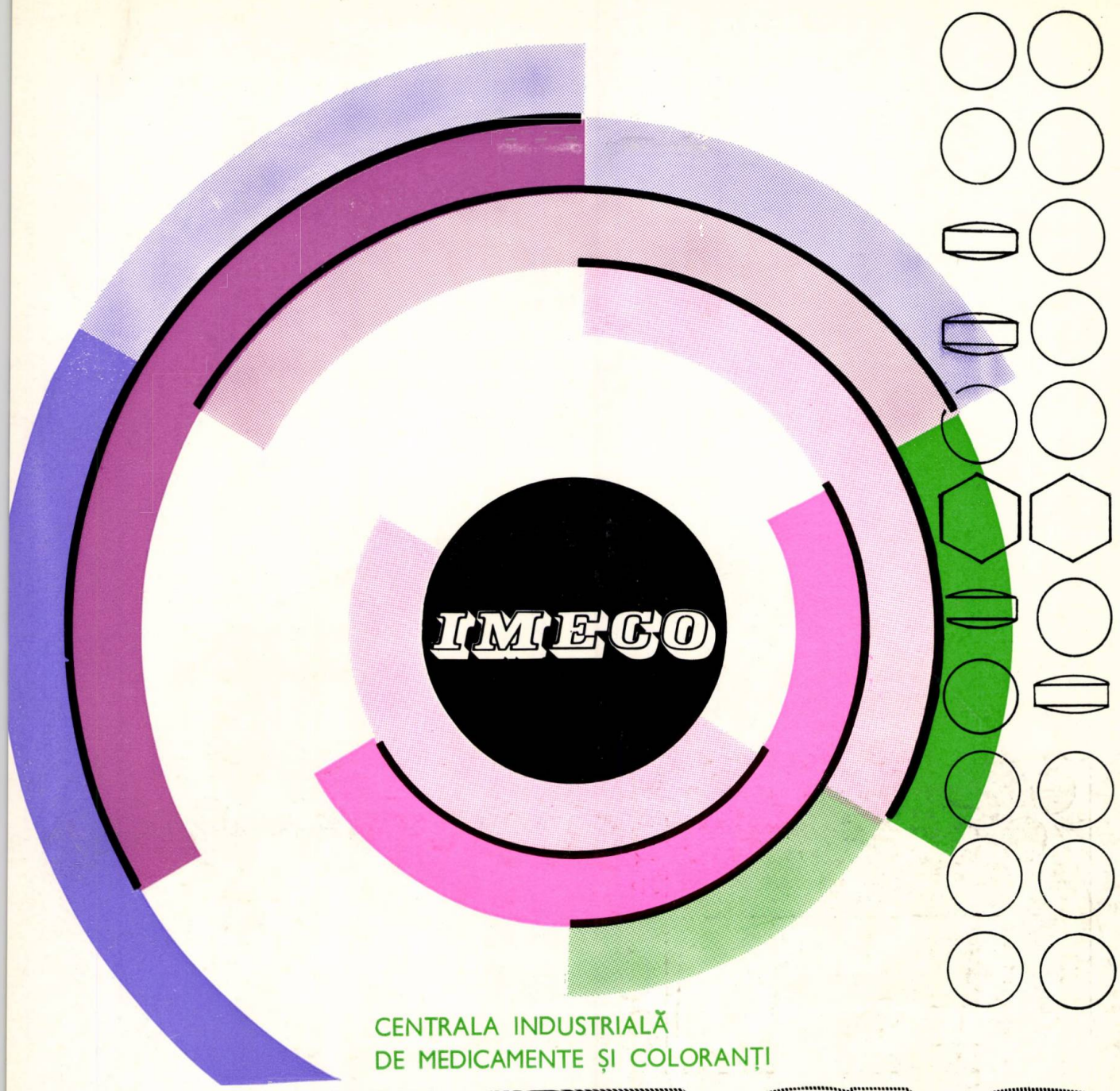
Caracteristici tehnice

Capacitatea reactorului	100 ml
Presiune maximă 550°C	150 atm
Viteza de alimentare a lichidului	0...720 ml/h
Vitèza de reciclare a gazului	0...10 $l_{eff/h}$



METRIMPEX

Societate Ungară pentru Comerţul Exterior în domeniul instrumentelor.
Scrisori : Budapesta 62, B.P. 202, Ungaria
Adresă telegrafică: INSTRUMENT BUDAPEST Telex: 677



CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI

IMECO

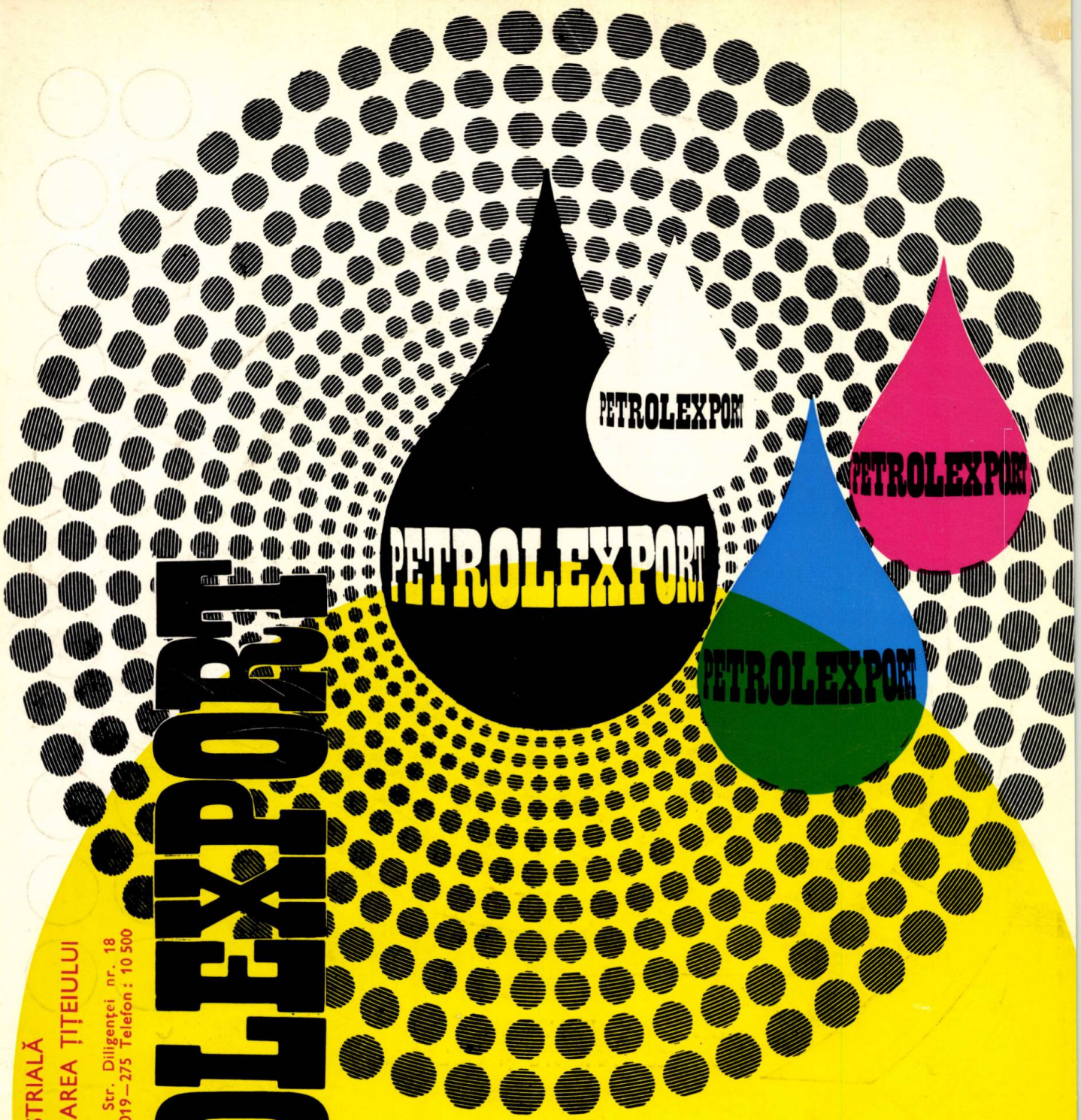
BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Ion Șulea Nr. 246 — Sector 4; Telefon: 12.01.72
Telex: 01 14 48

EXPORT

— Medicamente
— Coloranți
— Reactivi
— Substanțe chimico-farmaceutice
— Cosmetice

IMPORT

— Substanțe farmaceutice
— Intermediari pentru fabricarea coloranților
— Uleiuri eterice pentru fabricarea cosmeticelor



I.S.C.E. PETROLEXPORT

CENTRALA INDUSTRIALĂ
PENTRU PRELUCRAREA ȚIȚEIULUI

Ploiești, Str. Diligenței nr. 18
Telex: 019—275 Telefon: 10 500

BUCUREȘTI
Bd. Gh. Gheorghiu Dej nr. 20
Telex: 011—266
011—519

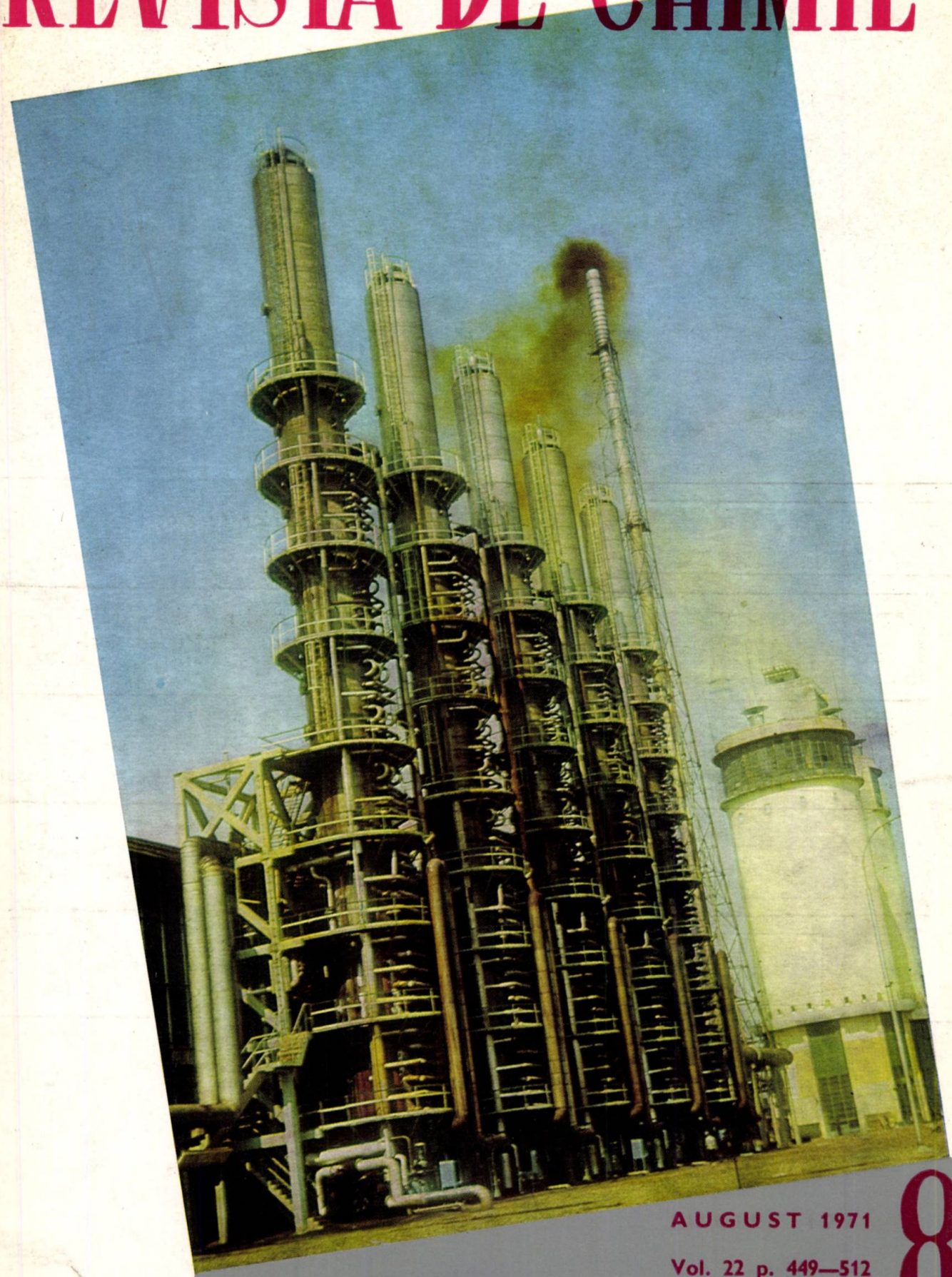
LIVREAZĂ LA EXPORT:

- TOATĂ GAMA DE PRODUSE PETROLIERE
- GAZE LICHEFIATE
- SOLVENȚI
- CARBURANȚI
- COMBUSTIBILI
- LUBRIFIANȚI PENTRU MOTOARE
- UNSORI CONSISTENTE
- ȘI PRODUSE SPECIALE PENTRU COSMETICĂ

E1HHG

PETROLSVA

REVISTA DE CHIMIE

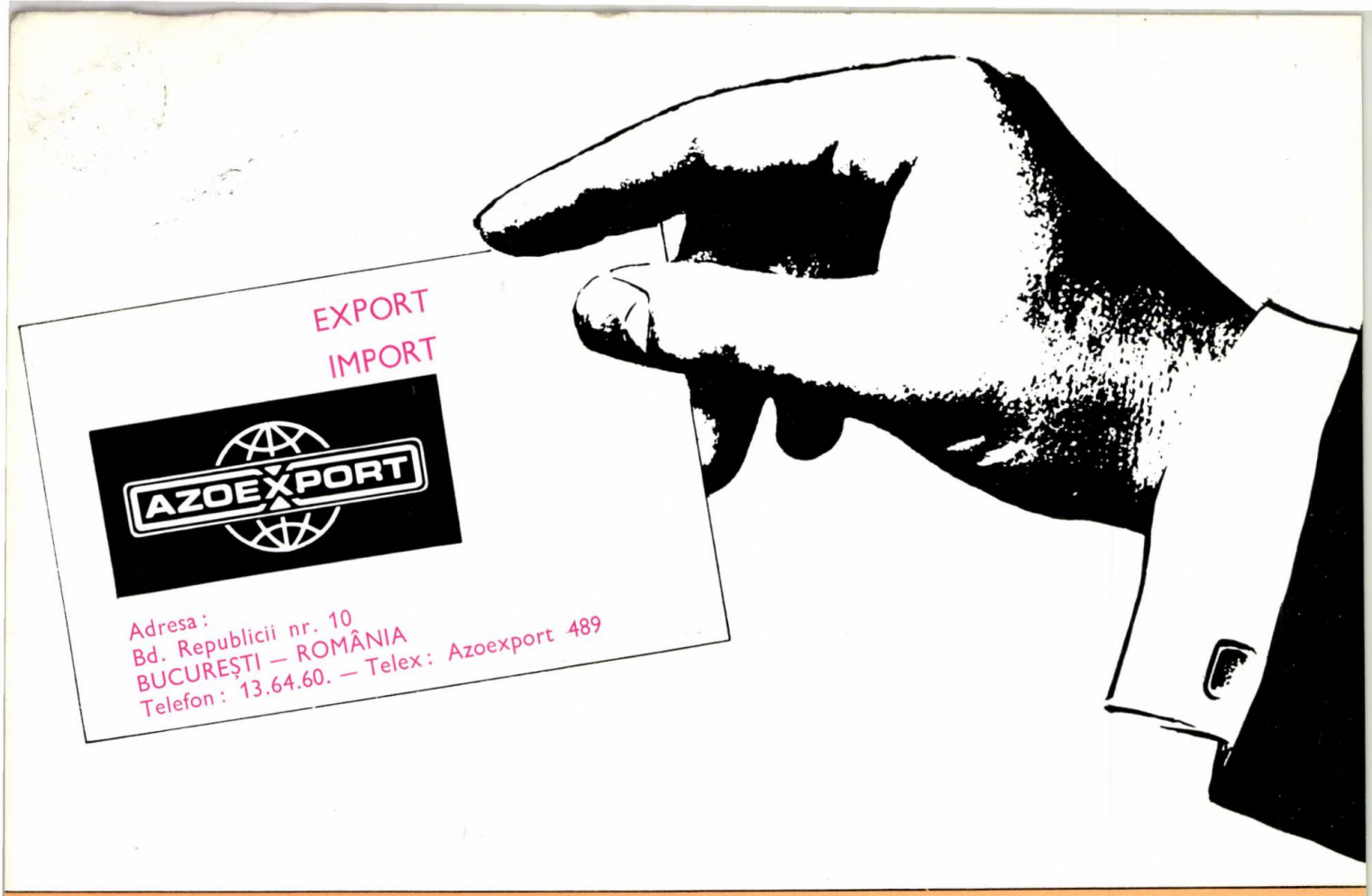


AUGUST 1971

Vol. 22 p. 449—512

8

BUCUREȘTI ★ ROMÂNIA



AZOEXPORT Exportă toată gama îngrășămintelor cu azot utilizate în prezent în agricultură.

AZOEXPORT Exportă tipuri variate și moderne de îngrășăminte și amendamente pentru soluri acide și alcaline (superfosfat, nitrocalcar, complexe etc.)

AZOEXPORT Exportă solvenți de înaltă puritate, materiale de presare.

AZOEXPORT Exportă auxiliari pentru industria chimică de sinteză și pentru industria de explozivi industriali

AZOEXPORT Vă oferă la cerere detalii și documentații tehnice

AZOEXPORT

Nr. 8
AUGUST
VOL. 22
1 9 7 1

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

★ ★ ★ 449—450 Pe calea înfăptuirii marilor sarcini ale cincinalului

GH. ANDREESCU, M. CONSTANTINESCU, GH. NICULESCU și G. STURM 451—454 Studiul unor sisteme disperse lichid-lichid. II. Studiul cinetic al reacției de hipoclorurare a clorurii de alil

E. DUTKAI 455—463 Sinteza ciclohexilaminei. Studiu cinetic

D. ZĂVOIANU și E. CAVADIA 464—467 Cercetări asupra hidrolizei amidelor. Hidroliza alcalină a unor amide alfa, beta, nesaturate

T. GOSTEA, G. GÎDEA și A. MAZA 468—470 Sinteza unor produși noi derivați, și ai pirimido (5,4-d) — pirimidina

I. C. RĂDUCANU 471—475 Unele considerații cu privire la procesul de electrocristalizare a metalelor din medii topite III.

ATILA SOO și E. GRÜNWALD 476—480 Studiul electrochimic al unor electroliți de nichelare lucioasă

V. V. JINESCU 481—487 Ecuație de stare reologică generalizată

D. AUSLÄNDER, V. HITTER și A. CRIȘAN 488—492 Prepararea emulsiilor în cîmp ultrasonic. I. Emulsii diluate de tip U/A

I. GRIGORIU 493—497 Aplicații ale mașinilor electronice de calcul în industria chimică

C. A. L. NEGULESCU, C. GEORGESCU, E. CUTE, E. KORODY, A. MUNTEANU și T. CRIȘAN 498—500 Aspecte privind epurarea apelor uzate de la o uzină petrochimică

SCURTE COMUNICĂRI

T. LÁSZLÓ: *Dispozitiv pentru cristalizare dirijată* p. 501

CRONICĂ

467, 492

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

503—506

DOCUMENTARE

507—511

COMITETUL DE REDACȚIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roșca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă un aspect de la Combinatul chimic Craiova

CHIMIMPORT

EXPORT

INORGANIC SUBSTANCES

- Calcium carbide
- Soda ASH
- Caustic soda
- Sodium bicarbonate
- Sodium silicate
- Calcium chloride
- Lime chloride
- Silicagel
- Sodium dichromate
- Aluminium chloride
- Aluminium sulphate
- Magnesium oxyde
- Magnesium carbonate

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

- Isobutanol
- Octanol (2-ETHYL-HEXANOL)
- Acetone
- Acrylonitrile
- Acetonitrile
- Trichloroethylene
- Methylene chloride
- Propylene
- Phenol
- Alkylamines

CARBON BLACKS

Types: ISAF, ISAF-HS, HAF, HAF-HS, FEF, SRF-I, SRF-II, PMC

AGRICULTURAL CHEMICALS

- Insecticides based on dichlorodiphenyl-trichloro-ethane
- Insecticides based on hexachloro-cyclohexane
- Criptodin (fungicide on basis of Ehtyl-mercurie-chloride)
  2,4 D (weed killer)
- Choline chloride 70% solution (animal feed supplement)

METAL NAPHTENATES

- Lead naphthenate
- Manganese Naphthenate

ORGANIC ACIDS

- Formic acid
- Oxalic acid
- Naphthenic acids

We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

CHIMIMPORT — BUCHAREST — ROMANIA

Bd. Republicii 10 or P. O. Box 525
Cable : CHIMIMPORT BUCHAREST
Telex: 184 and 185—Tel. 16.06.36

CHIMIMPORT
BUCURESTI

CONTENTS

★ ★ ★ Editorial 449

GH. ANDREESCU, M. CONSTANTINESCU, GH. NICULESCU, G. ŞTURM

A Study of Some Liquid — Liquid Dispersion Systems. II. The Kinetic Study of the Hypochlorination Reaction of Allyl Chloride 451

E. DUTKAI

A Synthesis of Cyclohexylamine. The Kinetic Study 455

D. ZĂVOIANU, E. CAVADIA

Researches concerning the Amine Hydrolysis. The Alkaline Hydrolysis of Some Unsaturated Alpha, Beta Amides .. 464

T. GOSTEA, G. GÎDEA, A. MAZA

The Synthesis of Some New Products Derivates of Pyrimido (5,4-d)-Pyrimidine 468

I. C. RĂDUCANU

Some Considerations concerning the Electrocrystallization Process of Metals from Melt Media. III 471

ATILA SOO, E. GRÜNWALD

The Electrochemical Study of Some Glossy Nickel-Plating Electrolytes 476

V. V. JINESCU

Generalised Rheological State Equation 481

D. AUSLÄNDER, V. HITTER
A. CRIŞAN

Emulsion Preparation in Ultrasonic Field. I. Diluted Emulsion of the U/A Type 488

I. GRIGORIU

Applications of Electronic Computers in the Chemical Industry 493

C. A. L. NEGULESCU, C. GEORGESCU, E. CUTE, E. KORODY, A. MUNTEANU, T. CRIŞAN

Some Aspects regarding the Purification of Used Waters in a Petrochemical Plant 498

BRIEF REPORTS

T. LÁSZLÓ

A Device for Controlled Cristallization 501

Gh. Andreescu, M. Constantinescu, Gh. Niculescu, G. Şturm: **A Study of Some Liquid — Liquid Dispersion Systems. II. The Kinetic Study of the Hypochlorination Reaction of Allyl Chloride**

Some data are given concerning the reaction speed — under stationary conditions — for the dispersed system allyl chloride — aqueous solution of hypochlorous acid. On the basis of an experimentally checked kinetic model, the kinetic stages of the process are identified. The value determined experimentally for the general speed of the process satisfactorily agrees with the speed of the diffusional transfer calculated on the basis of the characteristics of the emulsion allyl chloride — water. Some conclusions are drawn concerning the stage determined by the speed of the process.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 451
D.C. 541.123.2:542.944.7:547.322.33

E. Dutkai: **The synthesis of Cyclohexylamine. The kinetic study**

The reaction mechanism and the speed equation for the synthesis of cyclohexylamine from cyclohexanol and ammonia by heterogenous catalysis in vapour phase has been determined.
A number of 19 probable equations of the reaction speed have been tested and the optimum one has been determined by statistic calculus methods.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 455
D.C. 547.593.211: 546.171.1

D. Zăvoianu, E. Cavadia: **Researches concerning the Amine Hydrolysis. The Alkaline Hydrolysis of Some Unsaturated Alpha, Beta Amides**

In order to render obvious the influence of some effects of inductive nature which take place in the molecule of some aromatic unsaturated alpha, beta amides, one has followed the behaviour to alkaline hydrolysis of the benzilideneacetamides substituted in the nucleus. On the basis of alkaline hydrolysis constants, the activation parameters corresponding to the transition state of the reaction have been calculated.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 464
D.C. 542.938.547.398.1

T. Gostea, G. Gîdea, A. Maza: **The Synthesis of Some New Products Derivates of Pyrimido (5,4—d)—Pyrimidine**

The paper presents the results obtained in the synthesis of some derivates of pyrimido (5,4-d)-pyrimidine as a consequence of the research work carried out in order to find product with vasodilating and antiinflamatory action.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 468
D.C. 547.853.4

I. C. Răducanu: **Some Considerations concerning the Electrocrystallization Process of Metals from Melt Media. III**

The present study contains a theoretical presentation and a comparative analysis of the electrocrystallization process of metals from aqueous solutions and from melt media. On the basis of personal experimental material (notes I and II) and of that supplied by the relevant literature, it is discussed and demonstrated by mathematical expressions and by graphical way that, in the case of melt media, the overvoltage has small values due to the very high exchange current. Some new models have been suggested which take into consideration the presence of ad-atoms (and their characteristics) that determine a considerable increase of the electrocrystallization speed of the metals at negligible or very low overvoltages.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 471
D.C. 669.01:532.78

V. V. Jinescu: **Generalised Rheological State Equation**

The rheological state equation of a suspension with properties of viscoelastopatic fluid has bee n deduced To this end, the expressions of the rheological state equations are previously established for: the viscoplastic fluid in the case of simple shearing and in the case of spatial strain as well as for the viscoelastoplastic fluid in the case of simple shearing.
The rheological state equation in tensorial form of the viscoelastoplastic fluid established in the work contains as simple particular cases: the Reiner-Rivlin fluid equation, the viscoplastic fluid equation (Herschel-Bulkley and Bingham-Schwerdoff), the Pstwald — de Eaele fluid equations, the newtonian fluid equation and Coulomb's equation for cohesive media.
The fact is stressed that in order to submit the viscoelastoplastic fluid to a unitary shearing force τ^{vp} a unitary shearing stress τ has to be applied to it from outside. The difference $\tau - \tau^{vp}$ contributes to generate normal unitary stress corresponding to the elasticity properties of the fluid.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 484
D.C. 532.135

D. Ausländer, V. Hitter. A. Crişan: **Emulsion Preparation in Ultrasonic Field. I Diluted Emulsions of the U/A Type**

The preparation of emulsions of oleic acid, transformer oil and sunflower oil in water, without emulsifiers, by means of a piezoelectric, respectively hydrodynamic ultrasound generator is described.The influence was followed of the parameters of the ultrasonic field and of the experimental conditions on the emulsifying process. The properties of the emulsions have been investigated by means of concentration, electric resistance, viscosity and nefelometry measurements at different time intervals after their preparation, and the results have been correlated with the characteristics of the ultrasonic beam used.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 488
D.C. 66.063.61:66.084

C. A. L. Negulescu, C. Georgescu, E. Cute, E. Korody, A. Munteanu, T. Crişan: **Some Aspects regarding the Purification of Used Waters in a Petrochemical Plant.**

Some information is given concerning the results obtained in the purifying station of industrial used waters of a petrochemical plant and the laboratory researches carried out for increasing the purification efficiency of the plant. The laboratory works are based on the biochemical purification with activated sludge and on the tertiary purification.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8,p. 501
D. C. 628.543:665.65.09;661.7

СОДЕРЖАНИЕ

★ ★ ★ **Передовая статья** 449

Г. АНДРЕЕСКУ, М. КОНСТАНТИНЕСКУ, Г. НИКУЛЕСКУ, Г. ШТУРМ

Изучение ряда дисперсных систем жидкость—жидкость. II. Кинетическое изучение реакции по гипохлорированию хлористого аллила 451

Е. ДУТКАЙ

Синтез циклогексаламина. Кинетическое изучение 455

Д. ЗЭВОЯНУ, Е. КАВАДИЯ

Исследования по гидролизу амид. Щелочной гидролиз ряда ненасыщенных альфа, бета амид.... 464

Т. ГОСТЯ, Г. ГЫДЯ, А. МАЗА

Синтез ряда новых продуктов, производных пиримидо (5,4-д) — пиримидина 468

И. К. РЭДУКАНУ

Ряд соображений относительно процесса электрокристаллизации металлов в расправленных средах III 471

АТИЛА СОО, Е. ГРЮНВАЛЬД

Электрохимическое изучение ряда электролитов для блестящего никелирования 476

В. В. ЖИНЕСКУ

Уравнение обобщенного реологического состояния 481

Д. АУСЛЕНДЕР, В. ХИТТЕР, А. КРИШАН

Приготовление эмульсий в ультразвуковом поле I. Разбавленные эмульсии типа У/А 488

И. ГРИГОРИУ

Применение электронных вычислительных машин в химической промышленности 493

К. А. Л. НЕГУЛЕСКУ, К. ЖЕОРЖЕСКУ, Е. КУТЕ, Е. КОРОДИ, А. МУНТЯНУ, Т. КРИШАН

Аспекты по очистке отработанной воды на нефтехимическом заводе 498

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т. ЛАСЛО

Прибор для направляемой кристаллизации 501

Г. Андрееску, М. Константинеску, Г. Никулеску, Г. Штрум: **Изучение ряда дисперсных систем жидкость-жидкость. II. Кинетическое изучение реакции по гипохлорированию хлористого аллила**

Приводятся данные по скорости реакции -в стационарных условиях -для дисперсной системы, хлористый аллил-водный раствор гипохлористой кислоты. На основе кинетической модели проверенной опытным путем идентифицируют кинетические этапы процесса. Величина определенная опытным путем для общей скорости процесса, удовлетворительно соответствует со скоростью диффузионного сдвига, расчитанного на основе характеристик эмульсии хлористый алилл-вода. Выводят заключения относительно этапа определенного скоростью процесса.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 451
Д.К. 541.123.2:542.944.7:547.322.33

Е. Дуткай: **Синтез циклогексаламина. Кинетическое изучение**

В работе определяется механизм реакции и уравнение скорости реакции для синтеза циклогексаламина из циклогексанола и аммиака путем гетерогенного катализа в паровой фазе. Изучали 19 возможных уравнений скоростй реакции и определили оптимальную путем статистического метода расчета.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 455
Д.К. 547.593.211.546.171.1

Д. Зэвояну, Е. Кавадия: **Исследования по гидролизу амид. Щелочной гидролиз ряда ненасыщенных альфа, бета амид**

С целью выявления влияния ряда эффектов индуктивного порядка, которые проявляются в молекуле некоторых ароматических, ненасыщенных амид, альфа, бета, наблюдали поведение при щелочном гидролизе бензилиденацетамид замещенных в ядре. На основании констант щелочного гидролиза расчитывают параметры активации соответствующие переходному состоянию реакции.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 464
Д.К. 542.938:547.398.1

Т. Гостя, Г. Гыдя, А. Маза: **Синтез ряда новых продуктов, производных пиримидо (5,4-д) — пиримидина**

В содержании статьи приводятся результаты полученные при синтезе ряда производных пиримидо (5,4-д) — пиримидина в результате исследований проведенных с целью нахождения продуктов с сосудорасширяющим и противовоспаляющим действиями.

Rev. Chim **22**, 1971, nr. 8, p. 468
Д.К. 547.853.4

И. К. Рэдукану: **Ряд соображений относительно процесса электрокристилизации металлов в расправленных средах. III.**

В настоящем изучении дается теоретическое описание и сравнительный анализ процесса электрокристаллизации металлов в водных растворах и в расправленных средах. На основании материала из собственного опыта (заметки I и II) и из специальной литературы, обсуждается и демонстрируется, путем математических выражений, а также и графически, что в случае среды расплавов перенапряжение имеет малые значения из за очень высокого обменного тока. Предлагаются новые модели в которых учитывается присутствие ад-атомов (и их характеристики) которые определяют значительное увеличение скорости электрокристаллизации металлов при ничтожных или очень малых перенапряжениях.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 471
Д.К. 669.01:532.78

В. В. Жинеску: **Уравнение обобщенного реологического состояния**

В работе выводится уравнение реологического состояния суспензии со свойствами вязкоэластопластического флюида. С этой целью устанавливаются предварительно выражения уравнений реологического состояния для вязкоэластопластического флюида в случае простого распада и в случае пространственной нагрузки, а также для вязкоэластопластического флюида в случае простого распада. Управление реологического состояния в демонстративном виде, вязкоэластопластического флюида установленное в работе содержит в качестве частных случаев: уравнение флюида Райнер-Ривлин, уравнение вязкопластического флюида (Хершел-Балклей и Бингам-Швердофф), уравнения флюида Оствалд де Ваеле, уравнение ньютонового флюида и уравнение Коуломба для сцепленных сред. Выявляется то обстоятельство, что для того что-бы принудить вязкоэластопластический флюид к унитарному усилию распада τ^{vp} необходимо придать ему извне унитарное усилие распада τ.Разницаъ τ-τ^{vp} содействует возникновению унитарных нормальных усилий соответственно свойствам эластичности флюида.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 481
Д.К. 532.135

Д. Ауслендер, В. Хиттер, А. Кришан: **Приготовление эмульсий в ультразвуковом поле I. Разбавленные эмульсии типа V/A.**

Изучается приготовление эмульсий олеиновой кислоты, трансформаторного масла и подсолнечного масла в воде, без эмульгаторов при помощи пьезометрического генератора, соответственно гидродинамического, ультразвукового. Авторы набюлдали влияние параметров ультразвукового поля и условий испытаний на процессе эмульсионирования. Свойства эмульсии были исследованы при помощи ряда измерителей концентрации, электрического сопротивления, вискозного и нефелометрии в различных интервалах времени после их приготовления, и результаты были коррелированы с характеристиками применяемого ультразвукового пучка.

Rec. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 488
Д.К. 66.063.61:66.084

К. А. Л. Негулеску К. Жеоржеску, Е. Куте, Е. Короди, А. Мунтяну, Т. Кришан: **Аспекты по очистке отработанной воды на нефтехимическом заводе**

Излагаются результаты полученные на станции по очистке отработанной промышленной воды на нефтехимическом заводе и лабораторные исследования проведенные с целью повышения эффективности ее очистки. Лабораторные работы направлены на биохимическую очистку активированным шламом и на тройную очистку (физико-химическую).

Rev. Chim. **22**, 1971, nr, 8, p. 498
Д. К. 628.543:665.65.09.661.7

INHALT

★ ★ ★ Leitartikel 449

GH. ANDREESCU, M. CONSTANTINESCU, GH. NICULESCU, G. STURM

Untersuchung einiger disperser Systeme Flüssig-Flüssig. II. Kinetische Untersuchung des Hypochlorierungsreaktion des Allylchlorids 451

E. DUTKAI

Synthese des Zyklohexylamins. Kinetische Untersuchung 455

D. ZĂVOIANU, E. CAVADIA

Forschungen in bezug auf die Hydrolyse der Amide. Alkalische Hydrolyse einiger ungesättigten Alpha-und Beta-Amide 464

T. GOSTEA, G. GÎDEA, A. MAZA

Synthese neuer Erzeugnisse, Derivate des Pyrimido-(5,4-d)-Pyrimidins 468

I. C. RĂDUCANU

Erwägungen in bezug auf den Prozess der Elektrokristallisation der Metalle in Schmelzen. III 471

ATILA SOO, E. GRÜNWALD

Elektrochemische Untersuchung einiger Elektrolyten für Glanzvernicklung 476

V. V. JINESCU

Verallgemeinerte Gleichung des rheologischen Zustandes 481

D. AUSLÄNDER, V. HITTER, A. CRIŞAN

Bereitung der Emulsionen im Ultraschallfeld. I. Verdünnte Emulsionen Typ U/A 488

I. GRIGORIU

Einsatz der elektronischen Rechner in der Chemieindustrie 493

C. A. L. NEGULESCU, C. GEORGESCU E. CUTE, E. KORODY, A. MUNTEANU, T. CRIŞAN

Aspekte der Abwasserreinigung in einem petrochemischen Werk 498

KURZREFERATE

I. LÁSZLÓ

Vorrichtung für gesteuerte Katalysierung 501

Gh. Andreescu, M. Constantinescu, Gh. Niculescu, G. Sturm: **Untersuchung einiger disperser Systeme Flüssig-Flüssig. II. Kinetische Untersuchung der Hypochlorierungsreaktion des Allylchlorids**

Der Aufsatz enthält Daten über die Reaktionsgeschwindigkeit für das disperse System Allylchlorid – wässrige Lösung des unterchlorigen Säure, unter stationären Bedingungen. An Hand eines kinetischen experimentell bestätigten Modells, werden die kinetischen Etappen des Prozesses bestimmt. Der experimentell ermittelte Wert für die allgemeine Geschwindigkeit des Prozesses, stimmt in befriedigender Weise mit der Geschwindigkeit der – auf Grund der Kennzeichen der Emulsion Allylchlorid-Wasser berechneten Diffusionsübertragung überein. Es werden Schlussfolgerungen in bezug auf die bestimmende Etappe der Prozessegeschwindigkeit gezogen.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 451
D.K. 541.123.2:542.944.7:547.322.33

E. Dutkai: **Synthese des Zyklohexylamins. Kinetische Untersuchung**

Der Verfasser ermittelt das Reaktionsmechanismus und die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit für die Synthese des Zyklohexylamins aus Zyklohexanol und Ammoniak durch heterogene Katalyse in der Dampfphase. Es werden 19 mögliche Gleichungen der Reaktionsgeschwindigkeit getestet und durch Methoden der statistischen Berechnung die optimale Gleichung ermittelt.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 455
D.K. 547.593. 211 : 546.171.1

D. Zăvoianu, E. Cavadia: **Forschungen in bezug auf die Hydrolyse der Amide. Alkalische Hydrolyse einiger ungesättigten Alpha-und Beta-Amide**

Um den Einfluss einiger induktiven Wirkungen. die im Molekül einiger ungesättigten aromatischen Alpha-und Beta- Amide stattfinden, zu ermitteln, wird das Verhalten der, im Kern substituierten Benzylidenazetamide während der alkalischen Hydrolyse verfolgt. Auf Grund der Konstanten der alkalischen Hydrolyse werden die Aktivierungsparameter, die dem Übergangsstadium der Reaktion entsprechen berechnet.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 464
D.K. 542.938:547.398.1

T. Gostea, G. Gîdea, A. Maza: **Synthese neuer Erzeugnisse, Derivate des Pyrimido (5,4-d)-Pyrimidins**

Der Verfasser beschreibt die Forschungsergebnisse bei der Synthese einiger Pyrimido- (5,4-d)-Pyrimidin-Derivate, im Hinblick auf die Entwicklung von Präparaten mit Gefässerweiterungs- und entzündungsverhütender Wirkung.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 468
D.K. 547.853.4

I. C. Răducanu: **Erwägungen in bezug auf den Prozess der Elektrokristallisation der Metalle in Schmelzen. III**

Der Aufsatz ernthält eine theoretische Darlegung und eine vergleichende Analyse des Prozesses der Elektrokristallisation von Metallen in wässrigen Lösungen oder Schmelzen. Auf Grund der eigenen Versuchsergebnisse (Notiz I und II) und der Daten aus der Fachliteratur, erörtert und belegt der Verfasser, mit Hilfe mathematischer Ausdrücke und graphischer Darstellungen, dass im Falle der Schmelzen, infolge des äusserst hohen Austauschstroms, die Überspannung kleine Werte aufweist. Es wurden neue Modelle vorgeschlagen, die das Vorhandensein der Ad-Atome (und deren Kennzeichen) in Betracht ziehen, die ihrerseits einen bedeutenden Geschwindigkeitsanstieg der Elektrokristallisation der Metalle bei unbedeutenden oder äusserst niedrigen Überspannungen bewirken.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 471
D.K. 669.01 : 532.78

V. V. Jinescu **Verallgemeinerte Gleichung des rheologischen Zustandes**

Es wird eine Gleichung des rheologischen Zustandes einer Suspension mit den Eigenschaften eines zähen elastisch-plastischen Fluids abgeleitet. Zu diesem Zweck werden vorangehend die Ausdrücke der Gleichungen des rheologischen Zustandes für ein zähplastisches Fluid im Falle einer einfachen Scherung und im Falle räumlicher Belastungen, sowie für ein zähes elastisch-plastisches Fluid im Falle der einfachen Scherung festgelegt.

Die dargelegte Gleichung des rheologischen Zustandes in tensionaler Form umfasst, als Sonderfälle, die Fluidgleichung Reiner-Rivilin, die Gleichung des zähplastischen Fluids (Herschel-Bulkley und Bingham-Schwerdoff), Die Fluidgleichung Oswald de Waele, die Gleichung des Newtonschen Fluids und die Coulomb-Gleichung für kohäsive Medien.

Es wird darauf hingewiesen, dass es notwendig sei, um das zähe elastisch-plastische Fluid einer einheitlichen Scherbelastung τ^{vp} auszuse tzen, diesem, eine von aussen wirkende einheitliche Scherbelastung τ aufzuerlegen. Der Unterschied $\tau - \tau^{vp}$ trägt zur Bildung normaler einheitlicher Belastungen, entsprechend der Elastizitätseigenschaften des Fluids bei.

Rev. Chim. **22**, 1971. nr. 8, p, 481
D.K. 532.135.

D. Ausländer, V. Hitter, A. Crişan: **Bereitung der Emulsionen im Ultraschallfeld. I. Verdünnte Emulsionen Typ U/A**

Es wird die Bereitung der Emulsionen aus Oleinsäure, Transformatorenöl und Sonnenblumenöl in Wasser, ohne Emulgatoren, mit Hilfe eines piezoelektrischen bzw. hydrodynamischen Ultraschallgebers dargelegt. Die Verfasser verfolgten den Einfluss der Parameter des Ultraschallfeldes und der Versuchsbedingungen auf den Emulsionierungsprozess. Die Eigenschaften der Emulsionen wurden mit Hilfe von Messungen der Konzentration, des elektrischen Widerstands, der Viskosität und Nephelometrie bei verschiedenen Zeitabständen während ihrer Bereitung untersucht und die Ergebnisse mit den Kennzeichen des verwendeten Ultraschallstrahls korreliert.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 488
D.K. 66.063.61:66.084

C. A. L. Negulescu, C. Georgescu, E. Cute, E. Korody, A. Munteanu, T. Crişan: **Aspekte der Abwasserreinigung in einem petrochemischen Werk**

Es werden die Untersuchungsergebnisse in einer Reinigungsanlage der Industrieabwasser eines petrochemischen Werks und die Laborforschungen im Hinblick auf die Steigerung der Wirksamkeit der Abwasserreinigung dargelegt. Die Laborforschungen waren, auf die biochemische Reinigung mitaktiviertem Schlamm und die tertiäre (physikalisch-chemische) Reinigung ausgerichtet.

Rev. Chim. 22, 1971, nr. 8, p. 498
D.K. 628.543:665.65.09:661.7

SOMMAIRE

★ ★ ★ **Editorial** **449**

GH. ANDREESCU, M. CONSTANTINESCU, GH. NICULESCU, G. ŞTURM

Etude de certains systèmes dispersés liquide-liquide. II. Etude cinétique de la réaction d'hypochloruration du chlorure d'allyl **451**

E. DUTKAI

La synthèse de la cyclohexylamine. L'étude cinétique ... **455**

D. ZĂVOIANU, E. CAVADIA

Recherches sur l'hydrolyse des amides. L'hydrolyse alcaline de certaines amides alpha, bêta, non-saturés **464**

T. GOSTEA, G. GÎDEA, A. MAZA

La synthèse de certains produits nouveaux dérivés de la pyrimido (5,4-d)-pyrimidine **468**

I. C. RĂDUCANU

Quelques considérations sur le processus d'électrocristallisation des métaux en milieux fondus. III..... **471**

ATILA SOO, E. GRÜNWALD

Etude électrochimique de certains électrolytes de nickelage luisant..... **476**

V. V. JINESCU

L'équation d'état rhéologique généralisée **481**

D. AUSLÄNDER, V. HITTER, A. CRIŞAN

Préparation des émulsions en champ ultrasonique. I. Emulsions diluées du type U/A **488**

I. GRIGORIU

Applications des machines électroniques de calcul dans l'industrie chimique.. **493**

C. A. L. NEGULESCU, C. GEORGESCU, E. CUTE, E. KORODY, A. MUNTEANU, T. CRIŞAN

Aspects concernant l'épuration des eaux usées dans une usine pétrochimique.. **498**

BRÈVES COMMUNICATIONS

T. LÁSZRÓ

Dispositif pour la cristallisation dirigée **501**

Gh. Andreescu, M. Constantinescu, Gh. Niculescu, G. Şturm: **Etude de certains systèmes dispersés liquide-liquide. II. Etude cinétique de la réaction d'hypochloruration du chlorure d'allyl**
On présente des données concernant la vitesse de réaction — dans des conditions stationnaires — pour le système dispersé — chlorure d'allyl — solution aqueuse d'acide hypochloreux. Sur la base d'un modèle cinétique vérifié par voie expérimentale, on identifie les étapes cinétiques du processus. La valeur déterminée par voie expérimentale pour la vitesse générale du processus, concorde de façon satisfaisante avec la vitesse du transfert diffusionnel, calculée sur la base des caractéristiques de l'émulsion chlorure d'allyl — eau. Des conclusions concernant l'étape déterminée par la vitesse du processus sont déduites.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 451
C.D. 541.123.2:542.944.7:547.322.33

E. Dutkai: **La synthèse de la cyclohexylamine. L'étude cinétique**
On détermine le mécanisme de réaction et l'équation de la vitesse de réaction pour la synthèse de la cyclohexylamine à partir de cyclohexanol et d'ammoniac, par catalyse hétérogène en phase de vapeurs. Dix-neuf équations probables de la vitesse de réaction ont été testées et l'équation optimum a été déterminée par des méthodes de calcul statistique.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 455
C.D. 547.593.211:546.171.1

D. Zăvoianu, E. Cavadia: **Recherches sur l'hydrolyse des amides. L'hydrolyse alcaline de certaines amides alpha, bêta, non -saturés**
En vue de mettre en évidence l'influence de certains effets de nature inductive qui se manifestent dans la molécule de certaines amides aromatiques alpha, bêta non-saturées, on suit le comportement à l'hydrolyse alcaline des benzilidèneacétamides substituées dans le noyau. Sur la base des constantes d'hydrolyse alcaline, on calcule les paramètres d'activation correspondant à l'état de transition de la réaction.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 464
C.D. 542.938:547.398.1

T. Gostea, G. Gîdea, A. Maza: **La synthèse de certains produits nouveaux dérivés de la pyrimido (5,4-d) -pyrimidine**
L article présente les résultats obtenus par la synthèse de certains dérivés de pyrimido (5,4-d)-pyrimidine à la suite des recherches effectuées dans le but de trouver des produits à action vasodilatatrice et antiinflammatoire.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 468
C.D. 547.853.4

I. C. Răducanu: **Quelques considérations sur le processus d'éléctrocristallisation des métaux et milieux fondus. III**
L'article contient une présentation théorique et une analyse comparative du processus d'électrocristallisation des métaux en solutions aqueuses et en milieux áe fusions. Sur la base du matériel experimental propre (notes I et II) et de celui de la littérature de spécialité, on discute et on démontre, par des expressions mathématiques et par voie graphique que, dans le cas des milieux fondus, la surtension a de faibles valeurs en raison du courant d'échange très élevé. On a proposé de nouveaux modèles qui prennent en considération la présence des ad-atomes (et des caractéristiques de ceux-ci) laquelle détermine une augmentation considérable de la vitesse d'électrocristallisation des métaux à des surtensions négligeables ou très faibles.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 471
C.D. 669.01:532.78

V. V. Jinescu: **L'équation d'état rhéologique généralisée**
On déduit l'équation d'état rhéologique d'une suspension aux propriétés de fluide viscoélastoplastique. A cet effet, on établit au préalable les expressions des équations d'état rhéologique pour: le fluide viscoplastique dans le cas du cisaillement simple et dans le cas de la sollicitation spatiale, ainsi que pour le fluide viscoélastoplastique dans le cas du cisaillement simple.
L'équation d'état rhéologique sous forme tensorielle du fluide viscoélastoplastique établie dans l'article contient comme des cas particuliers: l'équation du fluide Reiner — Rivlin, l'équation du fluide viscoplastique (Herschel — Bulkley et Bingham — Schwerdoff), les équations du fluide Ostwald — de Waele, l'équation du fluide newtonien et l'équation de Coulomb pour des milieux cohésifs.
On met en évidence le fait que, pour soumettre le fluide viscoélastoplastique à un effort de cisaillemen unitaire, τ^{vp} il faut lui appliquer de l'extérieur un effort τ unitaire de cisaillement τ. La différence $\tau - \tau^{vp}$ contribue à engendrer les efforts unitaires normaux, conformément à la propriété d'élasticité du fluide.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8. p. 481
C.D. 532.135

D. Ausländer, V. Hitter, A. Crişan: **Préparation des émulsions en champ ultrasonique. I. Emulsions diluées du type U/A**
On étudie la préparation des émulsions d'acide oléique, d'huile de transformateur et d'huile de tournesol dans l'eau, sans émulsifiants, à l'aide d'un générateur piézoélectrique, respectivement hydrodynamique d'ultrasons. Les auteurs ont suivi l'influence des paramètres du champ ultrasonique et des conditions expérimentales sur le processus d'émulsification. Les propriétés des émulsions ont été étudiées par des mesurages de concentration, de résistance électrique, de viscosité et de néfélométrie, à différents intervalles de temps après leur préparation, les résultats étant corrélés avec les caractéristiques du faisceau ultrasonique utilisé.
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8, p. 488
C.D. 66.063.61:66.084

C. A. L. Negulescu, C. Georgescu, E. Cute, E. Korody, A. Munteanu, T. Crişan: **Aspects concernant l'épuration des eaux usées dans une usine pétrochimique**
On expose les résultats obtenus par la station d'épuration des eaux usées ondustrielles dans une usine pétrochimique et les recherches de laboratoire effectuées pour accroître l'efficacité d'épuration de celle-ci. Les travaux de laboratoire sont axés sur l'épuration biochimique à la boue activée et sur l'épuration tertiaire (physico-chimique).
Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 8. p. 498
C.D. 628.543.665.65.09;661.7.

PE CALEA ÎNFĂPTUIRII MARILOR SARCINI ALE CINCINALULUI

Sărbătorirea eliberării patriei noastre de sub jugul fascist are loc, în acest an, în condițiile muncii pline de avînt a întregului nostru popor care, sub conducerea Partidului Comunist Român, înfăptuiește cu succes sarcinile trasate pentru primul an al actualului plan cincinal.

Lucrătorii din industria chimică, detașament de nădejde al clasei muncitoare, se află în primele rînduri în bătălia pentru atingerea marilor obiective înscrise în planul de dezvoltare a economiei noastre socialiste în perioada 1971—1975. Lor le revine un rol însemnat în această privință, așa după cum a subliniat tovarășul Nicolae Ceaușescu în expunerea la adunarea solemnă din Capitală cu prilejul semicentenarului glorios al Partidului Comunist Român: „Industria chimică se situează, în continuare, printre sectoarele cu cele mai înalte ritmuri de creștere, producția ei mărindu-se în cincinal de aproape 2,3 ori. În mod special se va extinde industria petrochimică, a firelor și fibrelor sintetice, a materialelor plastice, caracterizate printr-o înaltă eficiență economică".

Grija partidului și statului nostru pentru dezvoltarea și modernizarea industriei chimice se oglindește în volumul mare de investiții alocate acestei ramuri, care în acest cincinal reprezintă a patra parte din volumul investițiilor destinate industriei. Aceste fonduri sînt de peste două ori mai mari decît cele acordate chimiei în cincinalul precedent, oferind mari posibilități de dezvoltare tuturor sectoarelor și, îndeosebi, petrochimiei.

Îndeplinirea programului de investiții în industria chimică va fi concretizată prin intrarea în producție a peste 300 de obiective industriale, dintre care numai în anul 1971 un număr de 67 capacități. Referindu-ne la anul 1971 și respectînd minunata tradiție statornicită de clasa noastră muncitoare de a înfățișa, cu prilejul marilor sărbători, bilanțul înfăptuirilor, lucrători din industria chimică raportează de 23 August realizări deosebite, care exprimă capacitatea lor de a stăpîni cu pricepere tehnica modernă.

Concentrarea preocupărilor colectivelor de muncă din industria chimică, concomitent cu sporirea cantitativă a producției, în direcția ridicării calitative a întregii activități economice, a constituit și în acest an o caracteristică esențială a dezvoltării pe care a cunoscut-o această importantă ramură. Dintr-un asemenea lanț al succeselor obținute în primul semestru al anului de către muncitorii, inginerii și tehnicienii combinatelor și uzinelor chimice, se desprinde realizarea planului producției globale în proporție de 101,9%. S-au putut da astfel economiei, peste plan, aproape 5 000 t carbid, 2 700 t negru de fum, 1 560 t fire și fibre chimice, peste 1 220 t lacuri și vopsele, 750 t cauciuc sintetic, medicamente în valoare de peste 70 milioane lei, precum și importante cantități din alte sortimente, în total produse în valoare de peste 352 mil. lei. Și ceea ce ni se pare demn de menționat este faptul că în cea mai mare parte sporul de producție s-a obținut pe seama creșterii productivității muncii; în primul semestru al anului 1971 aceasta a fost cu 10% mai mare decît nivelul atins în aceeași perioadă a anului precedent. Evidențiem și faptul că beneficiile obținute peste plan, în decursul primelor șase luni ale anului, s-au ridicat la peste 240 mil. lei. Această succintă prezentare relevă rezultatele bune obținute de colectivele de salariați din întreprinderile chimice.

În anul 1971 și în perspectiva cincinalului în care ne găsim se menține, ca o trăsătură caracteristică a industriei chimice, înaltul ei dinamism, determinat de cerința majoră a valorificării superioare a resurselor naturale ale țării noastre, de necesitățile mereu crescînde de produse chimice ale tuturor ramurilor economiei, cît și de posibilitățile largi de export. Tocmai, înțelegînd locul și rolul industriei chimice în contextul dezvoltării generale a industriei românești, cifrele de plan stabilite pentru perioada 1971—1975 sînt superioare nivelurilor prevăzute în directivele Congresului al X-lea al partidului. Dacă ne referim numai la anul 1971, planul Ministerului Industriei Chimice prevede o creștere a producției globale cu 12,3% în comparație cu realizările anului trecut. Creșteri importante sînt prevăzute în sectoarele furnizoare de materii prime pentru celelalte ramuri industriale sau de produse necesare chimizării agriculturii. Astfel, în acest an urmează să se producă cu 45% mai multe îngrășăminte decît în 1970, cu 18% mai multe materiale plastice și rășini sintetice, cu 22% mai multe fire și fibre sintetice, cu 23% mai mult carbid, cu 14% mai mult cauciuc sintetic. Nivelul productivității muncii în anul acesta prezintă o creștere de peste 10% față de realizările anului 1970, la aceasta contribuind în special organizarea superioară a producției și a muncii prin aplicarea studiilor elaborate în acest sens.

Aceste cifre sînt cuprinse într-un program concret de dezvoltare a fiecărui sector de activitate, pentru înfăptuirea căruia sînt concentrate puternice forțe formate din colective ale unităților productive, ale institutelor de cercetare și proiectare. Înfățișăm cîteva dintre preocupările actuale, care ilustrează efortul depus de muncitori, ingineri și tehnicieni pentru ridicarea activității lor pe trepte tot mai înalte. În domeniul producției de îngrășăminte chimice, de exemplu, sector a cărui producție sporește continuu, nivelul tehnic al instalațiilor permite obținerea, încă din acest an, a unor sortimente mai eficiente, calitativ superioare. Eforturi deosebite se depun pentru diminuarea restanțelor în livrarea produselor destinate agriculturii și pregătirea obținerii la unele uzine a unei producții suplimentare. Știm că agricultura, economia noastră, contează pe fiecare tonă de îngrășăminte trecută în plan, și că trebuie să facem totul pentru a realiza din plin toate sarcinile ce ne revin în acest an.

O dezvoltare susținută cunoaște producția de materiale plastice și rășini sintetice. În activitatea unităților chimice cu asemenea profil se ține seama de indicațiile date de conducerea de partid privind extinderea producției de materiale plastice și asigurarea în mai mare măsură a înlocuitoarelor unor materii prime și materiale deficitare. Printre sortimentele asimilate în primul semestru al acestui an la uzinele din București, Iași și Buzău se numără noi repere pentru autoturisme și autocamioane, noi repere și sortimente de produse din policlorură de vinil, polietilenă, ceea ce a determinat înlocuirea unor cantități importante de materiale deficitare, ca: lemn, metal, hîrtie etc. Este în curs de asimilare, de asemenea, un număr important de repere pentru autoturismele „Dacia", autocamioanele MAN — Diesel, recipienți și tuburi din polietilenă și policarbonați, articole din copolimeri ABS, înlocuitori de fier-balot din polipropilenă, noi tipuri de ambalaje ș.a.

Producția de fire și fibre sintetice, al cărei nivel va fi în 1975 de peste două ori mai mare, va căpăta o pondere tot mai importantă în balanța de materii prime pentru industria textilă, care va crește de la 45% cît a reprezentat în 1970 la circa 86% la finele actualului cincinal. Sînt în curs de realizare noi sortimente de fire poliamidice, fire polipropilenice, fire tehnice relon pentru diverse utilizări și altele.

Dezvoltarea industriei proprii de cauciuc sintetic oferă uzinelor prelucrătoare posibilitatea producerii a numeroase sortimente de anvelope convenționale sau radiale și camere de aer în profile diferite, pentru exploatarea pe orice fel de drum și intemperii, pentru echiparea de automobile, autobuze, camioane, tractoare, mașini agricole, mașini industriale și electrocare.

Comparativ cu anul 1950, producția de coloranți organici crește în acest an de aproape 10 ori, iar cea de lacuri și vopsele de aproape 20 de ori. Sînt livrate rășini poliesterice, utilizate în construcții civile și aeronautice, emailuri cu uscare la aer

și la cuptor utilizate în industria construcțiilor de mașini și a bunurilor de uz casnic, lacuri poliesterice și nitrocelulozice pentru finisarea mobilei, emailuri pentru PFL, tencuială stropită și vopsea „Vinarom" pentru finisări în industria construcțiilor civile ș.a.

Colectivele din industria chimico-farmaceutică produc peste 1 000 de medicamente de uz uman și veterinar, dintre care 60 sînt comune pentru uz uman și veterinar, iar 110 se folosesc numai pentru uz veterinar, precum și numeroși biostimulatori. Nomenclatorul medicamentelor a fost sporit cu noi produse cu înaltă valoare terapeutică: tuberculostatice, antireumatice, antibiotice, sulfamide, antihistaminice, hipnotice și sedative, substanțe anticonvulsivante, antiparkinsoniene, narcotice și spasmolitice, diuretice, antidiabetice, cardiovasculare, hormoni, vitamine și altele. Calitatea medicamentelor românești se înscrie în prevederi situate la nivelul celor mai exigente farmacopei de uz internațional.

O dată cu industria chimică organică se dezvoltă și industria chimică de bază. În acest an colectivele fabricilor de sodă calcinată, sodă caustică, acid sulfuric, acid clorhidric, carbid, amoniac au obținut rezultate pozitive, îmbogățind tradiția existentă în acest domeniu cu noi succese pe calea sporirii producției și a îmbunătățirii calității sortimentelor.

Un progres însemnat se realizează și în fabricarea unor produse destinate populației, cum sînt: detergenții, săpunurile, cosmeticele. Printre noutățile în acest domeniu se înscriu: pregătirea noilor sortimente de detergenți cu putere mare de curățare și spumare mică pentru mașina de rufe, pentru spălarea tapițeriilor din material plastic, substanțe de tratare și avivaj al țesăturilor după spălare, produse pentru odorizarea și dezodorizarea încăperilor, săpunuri și paste de dinți speciale, noi tipuri de șampoane, lacuri de unghii, emulsii tonice nutritive pe bază de extracții vegetale pentru ten, o gamă extrem de variată de ape de colonie și parfumuri. În acest domeniu specialiștii urmăresc deservirea populației cu produse moderne, care să satisfacă cele mai exigente preferințe.

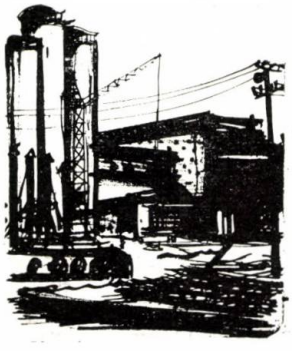
Documentele celui de-al X-lea Congres al partidului au scos în evidență contribuția însemnată pe care o aduce aplicarea industrială a cercetării proprii la dezvoltarea și diversificarea producției. Urmînd calea trasată de P.C.R. pentru valorificarea activității cercetătorilor noștri, în acest an sînt pe cale să fie aplicate în industrie aproape 90 de teme de cercetare încheiate, din care aproape 20 realizate pe instalații noi. O atenție deosebită se acordă în această privință asimilării de tehnologii pentru noi produse chimice de mic tonaj și auxiliari în scopul eliminării importului și satisfacerii necesarului intern. Se prevede ca valoarea producției globale ce se va obține, ca urmare a aplicării în industrie a acestor teme, la atingerea capacităților proiectate să depășească 1,9 miliarde lei. O ilustrare grăitoare în ceea ce privește vasta muncă de cercetare ce se desfășoară în domeniul industriei chimice este numărul mare al temelor — peste 500 în 1971 — a căror rezolvare va forma o bază tehnologică temeinică pentru diversificarea și îmbunătățirea calității produselor chimice românești. De altfel este o condiție esențială ca produsele noastre chimice să se bucure de aprecieri tot mai largi nu numai în țară, ci și peste hotare.

În această privință, noilor organizații specializate în comerțul cu chimicale, care au luat ființă în acest an, le revin sarcini multiple deosebit de importante, prin a căror realizare volumul exportului de produse chimice românești va spori în perioada 1971—1975 de 2,3 ori.

Țara noastră începe să se afirme și în domeniul exportului de instalații chimice proiectate și construite în țară. Construirea în străinătate a unor uzine de mare capacitate de sodă calcinată, superfosfat granulat, acid sulfuric, acordarea de asistență tehnică în condiții optime, sporesc faima chimiei românești, deschizîndu-i porți largi spre dezvoltarea cooperării economice și tehnico-științifice internaționale.

Colectivele de muncă din unitățile Ministerului Industriei Chimice sînt conștiente că sarcinile sporite ce le revin în acest an și în următorii ani ai cincinalului impun o concentrare și mai mare a eforturilor, sporirea elanului de muncă în vederea îndeplinirii în mod exemplar a îndatoririlor de mare răspundere ce le stau în față în această perioadă. Pentru aceasta, tuturor le este necesară învățătura marxist-leninistă menită să-i orienteze pe calea cea mai bună pentru atingerea obiectivelor ce le stau în față. Îmbunătățirea activității politico-ideologice, de educare marxist-leninistă, va stimula energia creatoare a muncitorilor, inginerilor, tehnicienilor, a tuturor lucrătorilor din industria chimică mobilizîndu-i activ pentru înfăptuirea a noi și noi realizări.

Strîns uniți în jurul partidului, a conducerii sale, în frunte cu tovarășul Nicolae Ceaușescu, lucrătorii din industria chimică se angajează să nu precupețească nici un efort pentru ca obiectivele înscrise în directivele celui de-al X-lea Congres al P.C.R. să fie realizate și depășite, contribuind prin aceasta la făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate.



Gh. Andreescu, M. Constantinescu, Gh. Niculescu, G. Sturm

STUDIUL UNOR SISTEME DISPERSE LICHID-LICHID

II. Studiul cinetic al reacţiei de hipoclorurare a clorurii de alil

Aşa cum s-a menţionat în partea I reacţia dintre clorura de alil şi acidul hipocloros (soluţie apoasă) are caracterul unei reacţii în sistem eterogen, lichid-lichid.

Studiul cinetic al unor astfel de reacţii, avînd drept scop final determinarea parametrilor esenţiali pentru proiectarea reactoarelor respective, pune probleme noi faţă de cazul reacţiilor într-o singură fază.

Intervenţia transferului difuzional al unui reactant dintr-o fază în alta face necesară cunoaşterea influenţei pe care o au factorii dinamici asupra mărimii coeficientului de transfer interfazic, a mărimii interfeţei specifice şi a concentraţiilor de echilibru, ca limită a deplasării reactanţilor dintr-o fază în alta [1].

În cazul unei astfel de reacţii, modul de contactare a reactanţilor constă în emulsionarea celor două faze. Reactorul va trebui să fie de tip „amestecare perfectă", cu agitare mecanică.

În condiţii staţionare de desfăşurare a reacţiei, în reactorul cu amestecare perfectă, cele două trepte cinetice succesive ce intervin au viteze egale între ele şi sînt egale cu viteza globală a procesului:

$$r_{\text{global}} = r_1 = r_2 = \cdot \cdot \cdot \qquad (1)$$

Viteza etapei corespunzătoare rezistenţei maxime la transfer va fi determinantă pentru viteza globală.

Intervenind asupra factorilor care influenţează viteza etapei determinante, se poate influenţa viteza globală. Unele metode de identificare a etapei determinante sînt date în [2].

În această lucrare s-a urmărit exprimarea vitezelor definite prin relaţia (1) şi obţinerea de date pentru stabilirea etapei determinante de viteză.

Pentru studiul sistematic al cineticii unor astfel de reacţii în sistem eterogen, literatura nu indică metode experimentale şi principii de corelare a datelor. Una dintre lucrările de acest gen [3], se limitează la cazul particular, cînd cinetica chimică este bine cunoscută şi de un ordin simplu de reacţie (în speţă, o reacţie pseudomonomoleculară, de ordinul I). Mecanismul reacţiei de hipoclorurare decurge prin intermediul unui complex instabil [6]. Ordinul global de reacţie nu este cunoscut. Complexitatea mecanismului este atestată şi de faptul că cele două diclorhidrine rezultă din reacţie în proporţie diferită (1,2-diclorhidrină circa 70% şi 1,3-diclorhidrină circa 30%).

Modelul cinetic al reacţiei de hipoclorurare a clorurii de alil în sistem eterogen, a fost adoptat pe baza unor determinări experimentale preliminare. El poate fi rezumat astfel: prin agitare mecanică clorura de alil este emulsionată şi difuzează prin interfaţa creată, în mediul apos, unde are loc reacţia chimică. Faptul că în mediul în care are loc reacţia este — cu mare probabilitate — mediul apos, rezultă din următoarele:

1. Viteza procesului de hipoclorurare, la temperatura ambiantă este mult mai mare decît a altor reacţii organice, ceea ce rezultă din valorile vitezei de reacţie date mai jos. Ele corespund cu faptul că peste 95% din conversie are loc într-un timp de contact sub un minut. Valoarea vitezei de reacţie ar trebui să fie şi mai mare, dacă volumul de reacţie ar fi cel corespunzător fazei organice, respectiv clorurii de alil emulsionată în mediu apos, al cărui raport volumar de fază nu depăşeşte 3,5% faţă de mediul apos.

2. Considerente de polaritate a reactantului (HOCl) fac puţin probabil ca acesta să se dizolve — din mediul apos în cel organic — astfel încît în acesta din urmă să aibă loc hipoclorurarea, cu viteza mare de reacţie determinată.

În condiţiile reale de reacţie are loc — în afara formării diclorhidrinelor — o reacţie secundară, paralelă, de formare a 1,2,3-triclorpropanului. Reactantul — clor molecular — provine din reacţia de obţinere a acidului hipocloros (din clor şi apă):

$$H_2C = CH{-}CH_2Cl + Cl_2 \rightarrow \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2Cl$$

Această reacţie chimică, paralelă cu cea de formare a diclorhidrinelor, are loc în faza organică (dispersă), datorită solubilităţii preferenţiale a clorului în faza organică. Proporţia ei va depinde, deci, şi de conţinutul de fază organică în mediul apos, acesta fiind redus, selectivitatea în diclorhidrine depăşeşte, în condiţii apropiate de cele optime, valoarea de 95%. Pe acest temei, pentru simplificarea tabloului cinetic al procesului, s-a acceptat ipoteza convertirii clorurii de alil numai în produs principal (diclorhidrine), conform modelului enunţat.

Obiectul studiului asupra emulsionării clorurii de alil în apă (partea I) este justificat de influenţa pe care o are mărimea interfaţei create prin agitare, asupra vitezei de reacţie a clorurii de alil, şi a selectivităţii reacţiei principale. Influenţa emulsionării rezultă din următoarele experienţe preliminare:

I. Se contactează clorura de alil cu soluţia de acid hipocloros în sistem discontinuu, într-un vas de

Tabela 1

Nr. crt.	Temperatura, °C	Debite reactanți, l/min.		Conc. inițială a HOCl, % gr.	Raport molar inițial al HOCl/AlCl	Raport vol. faze, %	Selectivitate molară în DClH, % mol	Viteza reacției pentru AlCl moli/l, min,
		HOCl 10^{-3}	AlCl $\times 10^{-3}$					
1	30,2	91,0	0,6	0,64	1,55	0,54	97,1	$2,0 \times 10^{-2}$
2	29,5	42,0	1,38	1,9	0,92	3,2	96,1	$9,8 \times 10^{-2}$
3	30,5	40,5	1,6	2,05	0,88	3,8	96,8	$16,6 \times 10^{-2}$
4	30,5	130,0	1,3	0,8	1,38	1,0	97,3	$12,0 \times 10^{-2}$
5	30,5	130,0	1,05	0,67	1,45	0,8	98,1	$9,1 \times 10^{-2}$

laborator cu agitator cu palete înclinate, avînd turația de circa o rot./min. Viteza de agitare este astfel aleasă, încît mărimea interfeței dintre cele două faze (soluția apoasă de HOCl și stratul organic de clorură de alil) să fie constantă și egală cu suprafața de separare a celor două straturi. Se obține o viteză de transfer pentru clorura de alil de $1,65 \cdot 10^{-5}$ moli/cm^2. min. Selectivitatea în diclorhidrine este de numai 68%. Aceasta se datorează intensificării reacției de formare a triclorpropanului, datorită clorului molecular rezultat din descompunerea acidului hipocloros.

II. Se contactează clorura de alil cu soluția de acid hipocloros, într-un balon cu același tip de agitator, dar cu viteză de 1500 rot./min, alimentînd continuu reactanții și evacuînd continuu produsele de reacție. Temperatura de reacție, a fost în toate cazurile $30 \pm 0,5$°C. S-au mai variat: concentrația acidului hipocloros, raportul molar inițial al reactanților și timpul spațial de contact, deci factori prin a căror variație se poate deduce ordinul unei reacții chimice.

Condițiile inițiale de reacție și rezultatele, se dau în tabela 1.

Viteza de reacție s-a determinat prin analiza mediului de reacție, pe baza relației pentru reactorul cu amestecare perfectă:

$$r = \frac{(Co - C)}{\tau} = \frac{(Co - C) \cdot v}{V} \qquad (2)$$

În formulă, valoarea Co se referă de fapt la concentrația corespunzătoare raportului inițial dintre faze, iar C este concentrația în clorură de alil a mediului de reacție, care pentru reactorul cu amestecare perfectă, este egală cu concentrația la ieșirea din reactor.

Pentru determinarea valorii reale a acesteia din urmă, datorită vitezei mari de reacție, a fost necesară aplicarea unei metode de „stopare" a conversiei la ieșirea din reactor, prin introducerea unui reactant (tiosulfatul de sodiu), care transformă HOCl nereacționat.

Din examinarea datelor experimentale rezultă următoarele:

1. Viteza reacției globale — în condițiile exemplului II — este de ordinul a 10^{-1} moli/l. min, ceea ce reprezintă o valoare mult mai mare în unități comparabile, față de viteza obținută în condițiile exemplului I. Aceasta ilustrează importanța mărimii interfeței create prin agitare și implicit a etapei difuzionale, asupra vitezei globale de reacție.

2. Selectivitatea în diclorhidrine depășește, în condițiile exemplului II, valoarea de 95% față de 68% în cazul mărimii reduse a interfeței, ceea ce dovedește faptul că reacția principală este net favorizată atunci cînd se mărește viteza de transfer a clorurii de alil din faza organică în cea apoasă, prin mărirea interfeței și a turbulenței, deci printr-o agitare intensă. În condițiile agitării lente (exemplul 1), selectivitatea scăzută se datorește în mod indirect și vitezei scăzute a reacției principale, astfel încît excesul de acid hipocloros se poate descompune în proporții apreciabile, generînd clorul molecular care este reactantul reacției secundare (formarea triclorpropanului). Această constatare sprijină modelul cinetic propus, deoarece coincide cu prevederile acestuia.

3. Din rezultatele experimentale (tabela 1 nr. 1) se desprinde concluzia că cinetica nu are loc în regim chimic. Astfel, încercarea de a se determina valoarea constantei de viteză, din valoarea concentrațiilor, conform ordinelor de reacție simple sau fracționare (cu coeficienți empirici), nu a dus la nici unul din cazuri la determinarea unei valori a constantei de viteză (cu diferențe mici față de media valorii obținute).

Deci rezultă că reacția de hipoclorurare în fază eterogenă, are un regim cinetic difuzional (sau mixt). Determinarea cineticii chimice „pure" a unei asemenea reacții ar fi posibilă, în principiu, dacă concentrația inițială de clorură de alil ar fi sub limita de solubilitate (deci în fază omogenă de reacție). În cazul prezentat însă, concentrațiile de reacție obținute sînt mult prea mici față de erorile metodei utilizate (cromatografice), dat fiind solubilitatea foarte redusă a clorurii de alil în mediul de reacție (0,5%).

Pentru verificarea ipotezei cu privire la reacția în regim difuzional, trebuie determinată, o dată cu viteza globală a procesului, și viteza de difuziune a clorurii de alil emulsionate în mediul de reacție. Viteza de difuziune calculată conform modelului expus va trebui să rezulte aproximativ egală cu viteza globală a procesului (relația 1), ceea ce ar fi o confirmare a modelului.

Determinarea prin calcul a vitezei de difuziune s-a realizat pe baza determinării mărimii interfeței emulsiei clorură de alil-apă, cunoscîndu-se atît geometria sistemului de agitare, cît și intensitatea agitării (turația). Interfața de transfer s-a determinat pe baza distribuției experimentale a mărimii diametrului picăturilor (d_i), cu numărul acestora și cu ajutorul relațiilor date în continuare. Emulsia de referință a fost obținută separat la scară-pilot într-un amestecător tip pompă centrifugă cu 1425 rot./min. Cu ajutorul aceluiași utilaj s-a obținut și valoarea vitezei globale a reacției de hipoclorurare, care a fost comparată cu viteza de difuziune. Condițiile de contactare, atît pentru obținerea emulsiei cît și pentru realizarea

reacției au fost aceleași (regim staționar, raportul dintre faze, debitele celor două faze, timpul spațial de contact în condiții de agitare). Raportul dintre faze (φ), a fost pentru experiențele de emulsionare de 3,3% ceea ce corespunde în cazul determinărilor vitezei de reacție, unui raport molar între reactanți de 1,05 ÷ 1,1 considerat ca optim pentru selectivitate.

Pentru emulsie s-a obținut repartiția mărimii diametrului particulelor (d_i) la numărul acestora, prin măsurători microscopice pe probe, conform tehnicii descrise în partea I.

Pentru viteza de reacție (viteza de consum a clorurii de alil) calculată cu relația (2), valorile rezultă din tabela 2, alături de condițiile de reacție.

Valoarea mărimii ariei interfaciale A (cm^2/cm^3 emulsie) și a diametrului d_m (diametrul mediu al particulelor relativ la suprafață), se calculează cu următoarele relații conform [4]:

$$A' = \frac{\sum_1^n n_i \cdot \frac{4\pi \cdot d_i^2}{4}}{\sum_1^n n_i \cdot \frac{4\pi \cdot d_i^3}{24}} = \frac{6 \cdot \sum_1^n \cdot n_i \cdot d_i^2}{\sum_1^n \cdot n_i \cdot d_i^3} \qquad (3)$$

$$A = \varphi \cdot A' \qquad (4)$$

$$\text{sau } d_m = \frac{\sum ni \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} = \frac{6\varphi}{A} \qquad (5)$$

Calculul vitezei transferului difuzional

Dacă se acceptă modelul propus, transferul de masă al clorurii de alil din picăturile de emulsie (fază dispersă) în mediul apos de reacție (fază continuă) are loc prin următoarele trepte difuzionale [4]:

a) transferul, în interiorul particulei de clorură de alil, prin filmul de la interfață;

b) transferul prin interfață;

c) transferul prin faza continuă, prin filmul de la interfață.

Fiecare din aceste trepte difuzionale poate fi determinantă ca rezistență pentru transferul general. Valoarea rezistențelor difuzionale corespunzătoare etapelor (*a*) și (*c*), poate fi estimată prin valoarea coeficienților (kA) respectivi, care pot fi calculați cu relațiile:

1. Pentru valoarea rezistenței în fază dispersă, considerată predominantă pentru rezistența generală la transfer și în ipoteza variației liniare a potențialului de transfer, într-o particulă sferică, conform [4], se obține valoarea coeficientului general:

$$[kA] = \frac{4\pi^2 \cdot D''}{d_m^2} \qquad (6)$$

unde coeficientul de difuziune D'' s-a calculat după formula din [5]:

$$D'' = \frac{14{,}0 \cdot 10^{-5}}{\mu c^{1{,}1} \cdot V_m^{0{,}6}}$$

2. Dacă se consideră ca determinantă rezistența în fază continuă, coeficientul corespunzător de transfer (k) este dat de relația pentru transferul de masă la particulele sferice rigide, către lichidul în agitare [5]:

$$\frac{k \cdot L}{D''} = 0{,}16 \left(\frac{N \cdot L^2 \cdot \rho c}{\mu c} \right)^{0{,}6} \cdot \left(\frac{\mu c}{\rho c \cdot D''} \right)^{0{,}5} \qquad (7)$$

Din relațiile date și cu valorile numerice ale constantelor sistemului, se obțin valorile:

— pentru rezistența predominantă în faza dispersă:

$$(kA)_I = (92{,}1)s^{-1}$$

— pentru rezistența predominantă în faza continuă:

$$(kA)_{II} = (0{,}094)\ s^{-1} = (5{,}64)\ \text{min}^{-1}$$

Deci rezultă $(kA)_I \gg (kA)_{II}$, adică rezistența majoră determinantă pentru transferul de masă se va afla în filmul fazei continue.

Viteza de transfer pentru condiții de regim staționare va fi dată de relația:

$$r_1 = (kA)_{II} \cdot (C^x - C) \qquad (8)$$

Dintr-un grafic ternar de solubilitate pentru sistemul de reacție (apă — diclorhidrine — clorură de alil) rezultă:

$C^x \cong 0{,}5$ g/100 $cm^3 = 0{,}0655$ moli AlCl/l.

Concentrația (C) are valoarea obținută în mediul de reacție:

$C \cong 0{,}015$ g/100 cc $= 0{,}002$ moli AlCl/l. Rezultă:

$r_1 = 3{,}58 \cdot 10^{-1}$ moli/l. min.

Compararea procentului în condițiile date în tabela 2 (experiența nr. 2) cu valoarea vitezei globale arată că viteza transferului difuzional diferă cu (— 15%) față de valoarea experimentală ceea ce poate fi acceptat ca o confirmare directă a relației (1) și prin aceasta a modelului propus, pe baza căruia a fost calculată viteza transferului difuzional.

Tabela 2

Nr. crt.	Condiții de reacție				Viteză de reacție moli/l. min	
	temperatura, °C	debit de alimentare reactanți, l/min	raport molar inițial, HOCl/AlCl	raport volumar de faze %, φ	pentru clorură de alil	pentru triclorpropan
1	30 — 31	1,74	1,25	2,6	$3{,}22 \times 10^{-1}$	$8{,}9 \times 10^{-3}$
2	30 — 32	1,74	1,08	3,25	$4{,}21 \times 10^{-1}$	$6{,}1 \times 10^{-3}$
3	20 — 22	1,74	1,02	3,20	$3{,}85 \times 10^{-1}$	$5{,}2 \times 10^{-3}$
4	30 — 35	1,38	0,91	3,3	$4{,}28 \times 10^{-1}$	$7{,}4 \times 10^{-3}$
5	35 — 38	1,38	1,03	2,95	$3{,}75 \times 10^{-1}$	$10{,}4 \times 10^{-3}$

Diferența constatată poate fi atribuită în primul rînd modului de calcul al coeficientului (kA). Formula pentru calculul transferului de la suprafața unor sfere rigide, către fluidul extern, corespunde numai parțial situației reale, cînd picăturile de clorură de alil sînt supuse deformărilor, vibrațiilor de suprafață, condiții în care rezistența la transfer este mai mică decît cea calculată.

Anumite erori se pot atribui și metodei microscopice de determinare a diametrului picăturilor în emulsie.

În afara confirmării modelului fizic ales din cele prezentate se poate trage concluzia că etapa difuzională este cel puțin importantă în viteza procesului de hipoclorurare în condițiile obținerii unei selectivități ridicate. Deși nu se poate afirma cert că regimul predominant al procesului este difuzional, datele obținute duc la următoarele concluzii:

a) influența vitezei de agitare asupra vitezei globale apare clar din exemplele citate, ea reprezentînd un criteriu de caracterizare a regimului difuzional [2];

b) dependența redusă, a vitezei procesului față de variația temperaturii rezultă din determinările nr. 2 și 3 (tabela 2) celelalte condiții importante (viteză de agitare, raport de faze, raport molar, timp spațial de contact), rămînînd constante. Valoarea coeficientului la 10°C este de 1,1 (față de $2 \div 3$, pentru cazul reacțiilor în regim cinetic chimic), situînd procesul în domeniul cinetic difuzional și, cu mai mică probabilitate, mixt [2].

Pentru caracterizarea sigură a regimului difuzional, mai este necesară determinarea influenței cantitative asupra vitezei globale a procesului, a factorilor ce influențează viteza unui asemenea proces (grad de agitare, geometria aparatului de contactare).

Studiul sistematic al acestor influențe va face obiectul unei lucrări viitoare.

Concluzii

1. S-a studiat reacția de hipoclorurare a clorurii de alil cu acid hipocloros în soluția apoasă. S-a propus un model cinetic, verificat experimental, prin evidențierea efectului gradului de agitare asupra vitezei de reacție și a selectivității în produs principal (diclorhidrinele propenei).

2. Pe baza modelului cinetic propus s-a calculat valoarea vitezei de transfer a clorurii de alil din picăturile emulsionate în mediul apos, în condiții de reacție și s-a comparat cu valoarea vitezei globale a procesului, determinat experimental. Concordanța satisfăcătoare obținută confirmă modelul propus.

3. Datele cu privire la dependența vitezei de hipoclorurare de viteza agitării și temperatură duc la concluzia că etapa difuzională este predominantă în cinetica procesului și, deci, prin factorii de care depinde viteza acestei etape, se poate influența viteza globală.

Notații

A	— interfața de separare lichid — lichid, cm^2/cm^3 emulsie.
A'	— interfața de separare lichid—lichid, cm^2/cm^3 fază dispersă.
Co	— concentrația inițială a reactantului limitativ, moli/l.
C	— concentrația reactantului limitativ în mediul de reacție, moli/l.
C^x	— concentrația reactantului limtativ în faza apoasă la limita de solubilitate, moli/l.
d_i	— diametrul unei particule de clorură de alil din emulsie.
d_m	— diametrul mediu pentru picăturile de clorură de alil din emulsie, conform relației [5].
D''	— coeficient de difuzie, cm^2/s.
k_I, k_{II}	— coeficienți de transfer de masă, s^{-1}.
L	— dimensiunea caracteristică a agitatorului (diametru), cm.
n_i	— numărul de picături de clorură de alil în emulsie cu diametrul (d_i).
N	— viteza de rotație a agitatorului sau a pompei centrifuge, rotații/min.
r	— viteza de reacție, pentru reactorul cu agitare perfectă.
r_1, r_2	— viteza etapelor cinetice ale procesului în fază heterogenă, moli/l. min.
r_g	— viteza globală a procesului în fază eterogenă, moli/l. min.
v	— debitul de reactanți, l/min.
V	— volumul de reacție, l.
V_m	— volumul molar al fazei disperse (clorură de alil), $cm^3/mol.g$.
φ	— raport volumetric de faze, %.
μc	— viscozitatea dinamică a fazei continue, poise.
ρc	— densitatea fazei continue, g/cm^3.
τ	— timpul spațial de contact, min.

Bibliografie

1. Levenspiel, O. Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică București, 1967.
2. Johnstone, R. E., Thring, M. W., "Pilot plants, models, and scale-up Methods in Chemical Engineering" Mc Graw Hill Book Comp., London, 1957.
3. Fernandes, J. B., Sharma, M. În: Chem. Eng. Science, **22**, 10, (1967).
4. Vermeulen Th. În: Chem. Eng. Progress, **51**, nr. 2, 1955.
5. Reid – Sherwood "The properties of gases and liquids". Mc Graw Hill Book Company, New York, 1958.
6. Myszkowski, J., Zielinski, A. și colab. În: Chem. Ind. **91**, nr. 6, iun. 1964.

E. Dutkai

SINTEZA CICLOHEXILAMINEI

Studiu cinetic

1. Considerații teoretice

Într-o lucrare anterioară [1] s-au studiat, din punct de vedere termodinamic, condițiile optime ale sintezei ciclohexilaminei din ciclohexanol și amoniac. Aspectul cinetic al acestei sinteze, respectiv stabilirea mecanismului de reacție și a ecuației vitezei de reacție, constituie subiectul acestei lucrări.

Metoda de abordare a acestei probleme este aceea propusă de Corrigan [2], completată cu folosirea analizei regresiei în determinarea celui mai plauzibil mecanism de reacție.

Fiind o reacție catalitică eterogenă în fază de vapori, sinteza ciclohexilaminei din ciclohexanol și amoniac poate fi descompusă în următoarele trepte [3], care pot opune o rezistență în desfășurarea procesului:

1) difuziunea reactanților către suprafața catalizatorului;
2) difuziunea reactanților în porii catalizatorului;
3) adsorbția chimică a reactanților pe suprafața catalizatorului;
4) reacția de suprafață;
5) desorbția produselor de reacție;
6) difuziunea produselor de reacție către exteriorul granulelor de catalizator;
7) difuziunea de la suprafața catalizatorului către curentul principal de gaz.

Treptele 1, 2, 6 și 7 sînt de natură fizică, în timp ce treptele 3, 4, și 5 sînt procese chimice și urmează legea acțiunii maselor.

O ecuație a vitezei de reacție care să cuprindă vitezele tuturor acestor trepte este aproape imposibil de realizat [4]. Legătura dintre constantele vitezelor de reacție și variabile va fi foarte complexă, îngreuind foarte mult determinarea exactă a acestora. Din acest motiv se face o serie de premise simplificatoare.

— Se admite că efectele difuzionale, adică treptele 1, 2, 6 și 7 sînt neglijabile. Aceasta s-a verificat experimental pentru cazul reacției studiate.

— Viteza de reacție este controlată numai de treptele de natură chimică.

— Pentru a se obține o ecuație a vitezei de reacție se admite că numai una dintre aceste trepte (chimice) are o viteză așa de mică încît determină viteza reacției globale. Toate celelalte trepte se admite că sînt la echilibru.

Pentru a se obține o ecuație a vitezei de reacție care să reprezinte datele experimentale este necesar:

— Să se postuleze diferite mecanisme, acestea fiind o succesiune de trepte de natură chimică avînd pe una dintre ele ca determinantă de viteză.

— Să se dezvolte ecuația vitezei de reacție pentru fiecare mecanism în parte avînd cîte o treaptă determinantă de viteză.

— Să se determine constantele fiecărei ecuații de viteză.

— Să se verifice compatibilitatea ecuației de viteză cu datele experimentale.

În mod obișnuit, numai unul din multiplele mecanisme posibile trece acest test.

Acest studiu se ocupă cu o reacție de forma:

$$A + B \rightleftarrows R + S \qquad (I)$$

unde A, B, R și S se referă la ciclohexanol, amoniac, ciclohexilamină și apă. S-au postulat cinci mecanisme posibile pentru această reacție (tabela 1).

Unul dintre aceste mecanisme va fi folosit ca un exemplu pentru metoda utilizată în dezvoltarea ecuației vitezei de reacție corespunzătoare unui anumit mecanism.

Se presupune că reacția (I) are loc în următoarele trepte:

1. O moleculă de ciclohexanol A este adsorbită pe un centru activ 1 al suprafeței catalizatorului,

Tabela 1

MECANISME POSTULATE

I.	1. $A + 1 \rightleftarrows Al$
	2. $B + 1 \rightleftarrows Bl$
	3. $Al + Bl \rightleftarrows Rl + Sl$
	4. $Rl \rightleftarrows R + 1$
	5. $Sl \rightleftarrows S + 1$
II.	1. $A + 1 \rightleftarrows Al$
	2. $B + 1 \rightleftarrows Bl$
	3. $Al + Bl \rightleftarrows Rl + S + 1$
	4. $Rl \rightleftarrows R + 1$
III.	1. $A + 1 \rightleftarrows Al$
	2. $B + 1 \rightleftarrows Bl$
	3. $Al + Bl \rightleftarrows Sl + R + 1$
	4. $Sl \rightleftarrows S + 1$
IV.	1. $A + 1 \rightleftarrows Al$
	2. $Al + B \rightleftarrows Rl + S$
	3. $Rl \rightleftarrows R + 1$
V.	1. $B + 1 \rightleftarrows Bl$
	2. $Bl + A \rightleftarrows Sl + R$
	3. $Sl \rightleftarrows S + 1$

pentru a forma o moleculă de ciclohexanol adsorbită Al.

2. Amoniacul B se adsoarbe de asemenea pe un centru activ 1 pentru a forma o moleculă de amoniac adsorbită Bl.

3. Moleculele adsorbite reacţionează pentru a forma produsele de reacţie adsorbite, ciclohexilamină adsorbită Rl şi apă adsorbită Sl.

4. Se desoarbe ciclohexilamina.

5. Se desoarbe apa.

Aceste trepte se pot scrie în mod simbolic astfel:

1. $A + l \rightleftarrows Al$ $\qquad K_1 = \dfrac{c_A}{p_A c_l}$

2. $B + l \rightleftarrows Bl$ $\qquad K_2 = \dfrac{c_B}{p_B c_l}$

3. $Al + Bl \rightleftarrows Rl + Sl$ $\qquad K_3 = \dfrac{c_R c_S}{c_A c_B}$

4. $Rl \rightleftarrows R + l$ $\qquad K_4 = \dfrac{p_R c_l}{c_R}$

5. $Sl \rightleftarrows S + l$ $\qquad K_5 = \dfrac{p_S c_l}{c_S}$.

Se admite în continuare că treapta a 3-a, adică reacţia de suprafaţă, este determinantă de viteză, deci ea nu este la echilibru şi ecuaţia vitezei de reacţie va fi, în cazul acesta, următoarea:

$$r = k_3 c_A c_B - k'_3 c_R c_S \qquad \text{(II)}$$

sau:

$$r = k_3 \left[c_A c_B - \frac{c_R c_S}{K} \right]. \qquad \text{(II')}$$

Această formă a ecuaţiei vitezei de reacţie nu este, însă, utilizabilă, deoarece nu se cunosc concentraţiile centrilor activi ocupaţi cu reactanţi şi cu produsele de reacţie. Din acest motiv trebuie exprimate toate variabilele în funcţie de presiunile parţiale ale lui *A*, *B*, *R* sau *S* care se pot determina din datele experimentale. În acest scop se folosesc ecuaţiile de echilibru ale treptelor 1, 2, 4 şi 5. În acest fel ecuaţia (II') devine:

$$r = k_3 \left[K_1 p_A c_l K_2 p_B c_l - \frac{p_R c_l}{K_4 K_3} \cdot \frac{p_S c_l}{K_5} \right] \qquad \text{(III)}$$

sau:

$$r = k_3 K_1 K_2 c_l^2 \left[p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K} \right] \qquad \text{(IV)}$$

unde: $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5$ este constanta de echilibru al reacţiei globale.

Concentraţia centrilor activi neocupaţi de pe suprafaţa catalizatorului c_l este singura variabilă în ecuaţia (IV) care nu poate fi măsurată direct. Dacă se notează cu L concentraţia totală a centrilor activi ocupaţi şi neocupaţi, se obţine următoarea expresie:

$$L = c_l + c_A + c_B + c_R + c_S \qquad \text{(V)}$$

sau:

$$L = c_l + K_1 p_A c_l + K_2 p_B c_l + \frac{p_R c_l}{K_4} + \frac{p_S c_l}{K_5} \qquad \text{(VI)}$$

de unde:

$$c_l = \frac{1}{\left[1 + K_1 p_A + K_2 p_B + \dfrac{p_R}{K_4} + \dfrac{p_S}{K_5} \right]} \qquad \text{(VII)}$$

Înlocuind pe c_l în ecuaţia (IV) se obţine

$$r = \frac{k_3 K_1 K_2 L^2 \left[p_A p_B - \dfrac{p_R p_S}{K} \right]}{\left[1 + K_1 p_A + K_2 p_B + \dfrac{p_R}{K_4} + \dfrac{p_S}{K_5} \right]^2} \qquad \text{(VIII)}$$

sau:

$$r = \frac{k \left[p_A p_B - \dfrac{p_R p_S}{K} \right]}{\left[1 + K_1 p_A + K_2 p_B + \dfrac{p_R}{K_4} + \dfrac{p_S}{K_5} \right]^2} \qquad \text{(IX)}$$

unde $k = k_3 K_1 K_2 L^2$.

Pentru a facilita determinarea constantelor din ecuaţia (IX), se scrie aceasta într-o altă formă, şi anume:

$$\sqrt{\frac{p_A p_B - \dfrac{p_R p_S}{K}}{r}} = a + b p_A + c p_B + d p_R + e p_S \qquad \text{(X)}$$

unde:

$$a = \frac{1}{\sqrt{k}}; \quad b = \frac{K_1}{\sqrt{k}}; \quad c = \frac{K_2}{\sqrt{k}};$$

$$d = \frac{1}{K_4 \sqrt{k}}; \quad e = \frac{1}{K_5 \sqrt{k}}.$$

În ecuaţia (X) toate constantele necunoscute apar în membrul din dreapta şi toţi termenii măsurabili în membrul din stînga.

Atît pentru mecanismul prezentat cît şi pentru celelalte patru mecanisme postulate (tabela 1) s-au dezvoltat ecuaţii ale vitezei de reacţie, admiţînd că fiecare din treptele constituente ale unui mecanism poate fi determinantă a vitezei de reacţie. A rezultat un număr de 19 ecuaţii prezentate în tabela 2.

Pentru a limita numărul de mecanisme posibile s-a folosit metoda vitezelor iniţiale propusă de Yang şi Hougen [5]. Ecuaţiile vitezelor de reacţie iniţiale s-au obţinut din cele 19 ecuaţii prezentate în tabela 2 prin egalarea cu zero a presiunilor parţiale ale produselor de reacţie. În tabela 3 sînt trecute aceste ecuaţii. Se observă că numărul lor s-a redus de la 19 la 8. Se menţionează că metoda vitezelor iniţiale nu duce întotdeauna la rezultate concludente [6].

2. Procedeul experimental

Cinetica reacţiei de sinteză a ciclohexilaminei din ciclohexanol şi amoniac a fost studiată într-un reactor integral izoterm, determinînd conversia ciclohexanolului în ciclohexilamină. S-au menţinut constante temperatura (200°C) şi presiunea (15 atm). S-au variat debitul de alimentare şi raportul molar amoniac / ciclohexanol.

2.1. *Instalaţia experimentală*

O schemă a instalaţiei folosite este dată în figura 1. Reactorul 6 este alimentat cu ciclohexanol şi amo-

Tabela 2

ECUAȚIILE VITEZEI DE REACȚIE

Nr. crt.	Mecanismul	Treapta determinată	Ecuația vitezei de reacție
1	I	1	$\frac{p_A - \frac{p_R p_S}{K p_B}}{r} = a + bp_B + cp_R\left(\frac{p_S}{p_B}\right) + dp_R + ep_S$
2	I	2	$\frac{p_B - \frac{p_R p_S}{K p_A}}{r} = a + bp_A + cp_R\left(\frac{p_S}{p_A}\right) + dp_R + ep_S$
3	I	3	$\sqrt{\frac{p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K}}{r}} = a + bp_A + cp_B + dp_R + ep_S$
4	I	4	$\frac{\frac{p_A p_B}{p_S} - \frac{p_R}{K}}{r} = a + bp_A + cp_B + dp_S + e\left(\frac{p_A p_B}{p_S}\right)$
5	I	5	$\frac{\frac{p_A p_B}{p_R} - \frac{p_S}{K}}{r} = a + bp_A + cp_B + dp_R + e\left(\frac{p_A p_B}{p_R}\right)$
6	II	1	$\frac{p_A - \frac{p_R p_S}{K p_B}}{r} = a + bp_B + cp_R + d\left(\frac{p_R p_S}{p_B}\right)$
7	II	2	$\frac{p_B - \frac{p_R p_S}{K p_A}}{r} = a + bp_A + cp_R + d\left(\frac{p_R p_S}{p_A}\right)$
8	II	3	$\sqrt{\frac{p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K}}{r}} = a + bp_A + cp_B + dp_R$
9	II	4	$\frac{\frac{p_A p_B}{p_S} - \frac{p_R}{K}}{r} = a + bp_A + cp_S + d\left(\frac{p_A p_B}{p_S}\right)$
10	III	1	$\frac{p_A - \frac{p_R p_S}{K p_B}}{r} = a + bp_B + cp_S + d\left(\frac{p_R p_S}{p_B}\right)$
11	III	2	$\frac{p_B - \frac{p_R p_S}{K p_A}}{r} = a + bp_A + cp_S + d\left(\frac{p_R p_S}{p_A}\right)$
12	III	3	$\sqrt{\frac{p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K}}{r}} = a + bp_A + cp_B + dp_S$
13	III	4	$\frac{\frac{p_A p_B}{p_R} - \frac{p_S}{K}}{r} = a + bp_A + cp_B + d\left(\frac{p_A p_B}{p_R}\right)$
14	IV	1	$\frac{p_A - \frac{p_R p_S}{K p_B}}{r} = a + bp_R + c\left(\frac{p_R p_S}{p_B}\right)$
15	IV	2	$\frac{p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K}}{r} = a + bp_A + cp_R$
16	IV	3	$\frac{\frac{p_A p_B}{p_S} - \frac{p_R}{K}}{r} = a + bp_A + c\left(\frac{p_A p_B}{p_S}\right)$
17	V	1	$\frac{p_B - \frac{p_R p_S}{K p_A}}{r} = a + bp_S + c\left(\frac{p_R p_S}{p_A}\right)$
18	V	2	$\frac{p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K}}{r} = a + bp_B + cp_S$
19	V	3	$\frac{\frac{p_A p_B}{p_R} - \frac{p_S}{K}}{r} = a + bp_B + c\left(\frac{p_A p_B}{p_R}\right)$

Tabela 3

ECUAȚIILE VITEZEI INIȚIALE DE REACȚIE

Nr. crt.	Mecanismul	Treapta determinată	Ecuația vitezei inițiale de reacție
1	I	1	$\frac{p_{A_0}}{r_0} = a + b(\pi - p_{A_0})$
2	I	2	$\frac{p_{B_0}}{r_0} = a + b(\pi - p_{B_0})$
3	I	3	$\sqrt{\frac{p_{A_0}(\pi - p_{A_0})}{r_0}} = a + bp_{A_0} + c(\pi - p_{A_0})$
4	I	4	$\frac{1}{r_0} = e = \text{const.}$
5	I	5	$\frac{1}{r_0} = e = \text{const.}$
6	II	1	$\frac{p_{A_0}}{r_0} = a + b(\pi - p_{A_0})$
7	II	2	$\frac{p_{B_0}}{r_0} = a + b(\pi - p_0)$
8	II	3	$\sqrt{\frac{p_{A_0}(\pi - p_{A_0})}{r_0}} = a + bp_{A_0} + c(\pi - p_{A_0})$
9	II	4	$\frac{1}{r_0} = d = \text{const.}$
10	III	1	$\frac{p_{A_0}}{r_0} = a + b(\pi - p_{A_0})$
11	III	2	$\frac{p_{B_0}}{r_0} = a + b(\pi - p_{B_0})$
12	III	3	$\sqrt{\frac{p_{A_0}(\pi - p_{A_0})}{r_0}} = a + bp_{A_0} + c(\pi - p_{A_0})$
13	III	4	$\frac{1}{r_0} = d = \text{const.}$
14	IV	1	$\frac{p_{A_0}}{r_0} = a = \text{const.}$
15	IV	2	$\frac{p_{A_0}(\pi - p_{A_0})}{r_0} = a + bp_{A_0}$
16	IV	3	$\frac{1}{r_0} = c = \text{const.}$
17	V	1	$\frac{p_{B_0}}{r_0} = a = \text{const.}$
18	V	2	$\frac{p_{A_0}(\pi - p_{A_0})}{r} = a + b(\pi - p_{A_0})$
19	V	3	$\frac{1}{r_0} = c = \text{const.}$

niac cu ajutorul pompelor dozatoare *1* și *2*. Reactanții sînt evaporați în evaporatoarele *3* și *4* și preîncălziți în preîncălzitorul *5*, după care sînt introduși în reactorul de sinteză *6*. Acesta constă dintr-un tub din oțel V_2A de $\varnothing_i = 50$ mm și H = 2,5 m, umplut cu catalizator. Acesta este susținut de un suport metalic. Stratul de catalizator are înălțimea de 2 m. Deasupra lui s-a prevăzut o zonă de preîncălzire de 0,3 m lungime. Încălzirea reactorului se face cu gaze de ardere prin manta. Gazele de combustie se obțin prin arderea gazului metan în cuptorul *9*. Din mantaua reactorului, gazele de ardere sînt trecute prin preîncălzitorul *5* și aspirate de suflanta *8* care le refulează în atmosferă. Produsele de reacție sînt condensate și răcite în răcitorul cu sodă *7* și colectate în vasul *8*.

2.2. *Metoda de analiză*

Materiile prime și produsele de reacție au fost analizate cromatografic. Produsul de reacție din vasul *8* a fost analizat în două moduri. În primul rînd, s-a luat o probă din acest vas prin absorbția unei mici cantități din produs într-o fiolă cu apă. Amestecul s-a analizat apoi cromatografic. În al doilea rînd, s-a lăsat produsul colectat în vasul *8* să se degazeze, eliminîndu-se amoniacul în atmosferă, acesta fiind trecut în prealabil prin răcitorul cu sodă *7*. După degazare s-a analizat produsul rămas în vas. Cantitatea de ciclohexilamină rezultată după aceste două rezultate analitice trebuia să fie aceeași. Din bilanțul de materiale s-a calculat conversia ciclohexanolului în ciclohexilamină.

2.3. *Controlul temperaturii*

Temperatura în reactor a fost controlată cu ajutorul unui termocuplu Fe-Co plasat într-o teacă ce se găsește în stratul de catalizator. Variația temperaturii cu lungimea stratului catalitic este redată în figura 2. Ținînd seama de lungimea mare a reactorului se poate afirma că izotermicitatea lui este satisfăcătoare.

2.4. *Modul de lucru*

Pentru fiecare experiență s-a adoptat următorul mod de lucru: s-a încălzit reactorul la temperatura de reacție trecînd gaze de combustie prin mantaua lui. Prin stratul de catalizator s-a trecut un curent de azot. La atingerea temperaturii de reacție, s-a oprit azotul și s-a început alimentarea reactorului cu amoniac și

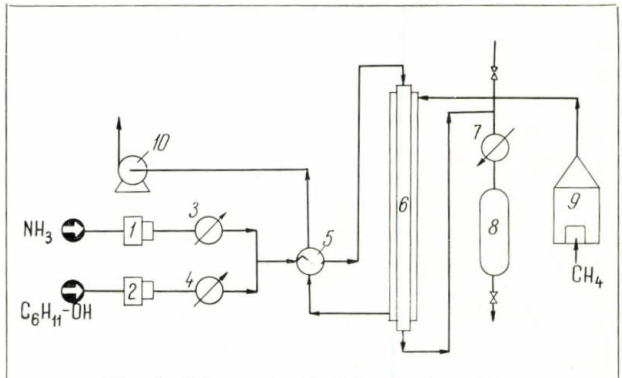


Fig. 1. Schema instalației experimentale:
1 — pompă dozatoare pentru amoniac; *2* — pompă dozatoare pentru ciclohexanol; *3* — evaporator de amoniac; *4* — evaporator de ciclohexanol; *5* — preîncălzitor; *6* — reactor; *7* — răcitor; *8* — vas de colectare; *9* — cuptor pentru arderea gazului metan; *10* — suflantă de gaze de combustie.

ciclohexanol. S-a mers 1—2 ore pînă s-au reglat debitele de alimentare și au fost atinse condiții staționare de funcționare. În aceste condiții instalația a mers timp de 2 ore. S-a măsurat volumul produsului colectat (nedegazat) și s-a determinat densitatea lui prin absorbție în acid sulfuric. S-a lăsat produsul să se degazeze în mod lent, pînă la eliminarea totală a vaporilor de amoniac, apoi s-a cîntărit cantitatea de produs degazat și s-au efectuat analizele produsului nedegazat și ale celui degazat.

3. Rezultate experimentale

S-au trasat curbele din figura 3, care reprezintă variația conversiei x (moli ciclohexanol transformați în ciclohexilamină/moli ciclohexanol introduși la reacție) în funcție de timp W/F (litri catalizator/moli ciclohexanol/h). În aceste experiențe s-a variat debitul de alimentare F, menținînd constant volumul de catalizator W.

S-au efectuat unele experiențe preliminare, în care s-a variat factorul timp W/F prin variația simultană a volumului de catalizator și a debitului de alimentare cu ciclohexanol. Constatîndu-se că conversia depinde numai de raportul W/F și nu este afectată de valorile individuale ale lui W și F, s-a putut trage concluzia că treptele de difuziune în mecanismul de reacție sînt neglijabile și, deci, se poate face afirmația că viteza de reacție depinde numai de treptele de natură chimică.

În figura 3 s-a luat drept parametru raportul molar amoniac/ciclohexanol (α), respectiv presiunea parțială a ciclohexanolului în amestecul de alimentare p_{A0}.

Folosind curbele din figura 3 s-a determinat viteza de reacție $r = \mathrm{d}x/\mathrm{d}(W/F)$ pentru fiecare punct experimental prin derivare grafică. Rezultatele obținute împreună cu presiunile parțiale ale componenților de reacție sînt trecute în tabela 4.

Presiunile parțiale s-au calculat cu următoarele relații dezvoltate din ecuația stoichiometrică:

$$p_A = \pi\left(\frac{1-x}{1+\alpha}\right) \qquad \text{(XI)}$$

$$p_B = \pi\left(\frac{\alpha-x}{1+\alpha}\right) \qquad \text{(XII)}$$

$$p_R = \pi\left(\frac{x}{1+\alpha}\right) \qquad \text{(XIII)}$$

$$p_S = \pi\left(\frac{x}{1+\alpha}\right) \qquad \text{(XIV)}$$

Tot din figura 3 s-au determinat vitezele inițiale de reacție r_0 pentru diferite presiuni parțiale ale ciclohexanolului p_{A0}. Reprezentînd pe r_0 în funcție de p_{A0}, se obține o dreaptă (fig. 4).

Analizînd forma ecuațiilor vitezei inițiale din tabela 2, se observă că această dreaptă corespunde ecuației (XIV), adică mecanismului IV, avînd adsorbția ciclohexanolului ca treaptă determinantă de viteză.

Deoarece nu întotdeauna informațiile date de alura curbei reprezentînd variația vitezei inițiale de reacție cu presiunea au fost concludente [6], s-au verificat toate cele 19 ecuații prezentate în tabela 1.

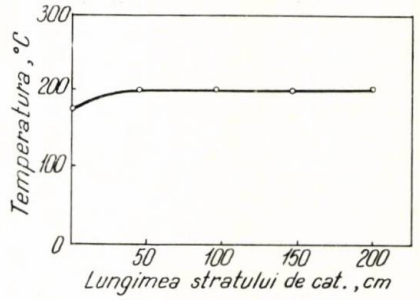


Fig. 2. Variația axială a temperaturii în stratul de catalizator.

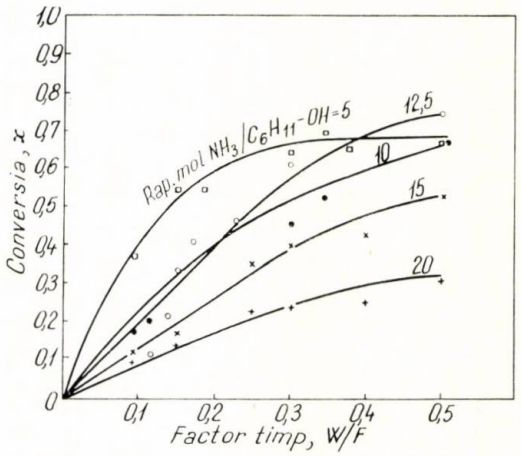


Fig. 3. Variația conversiei ciclohexanolului în ciclohexilamină x, în funcție de factorul timp W/F (l catalizator/moli ciclohexanol/h).

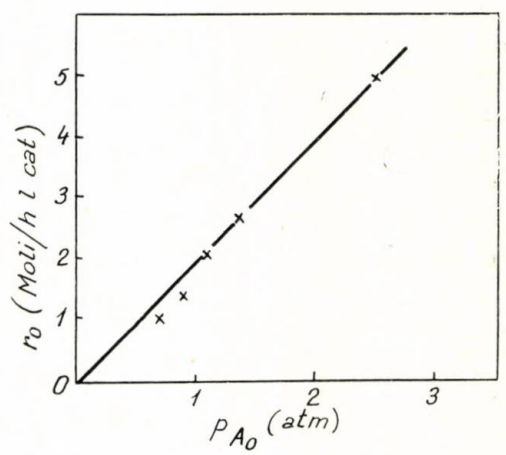


Fig. 4. Variația vitezei de reacție inițiale r_0 (moli ciclohexanol convertit/h/l catalizator) în funcție de presiunea parțială a ciclohexanolului în amestecul de alimentare, p_{A_0}.

Pentru aceasta s-au folosit valorile experimentale date în tabela 4. Pentru constanta de echilibru K a reacției s-a luat valoarea de 0,3357, determinată pe cale termodinamică [1].

Constantele a, b, c ... etc. au fost determinate cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate. O dată

Tabela 4

VALORI EXPERIMENTALE

Nr. crt.	W/F	x	r	p_A	p_B	p_R	p_S
Raport molar $NH_3/C_6H_{11}—OH = 5$; $p_{A_0} = 2{,}50$ atm.							
1	0,094	0,3730	3,25	1,57	11,57	0,93	0,93
2	0,150	0,540	1,80	1,15	11,15	1,35	1,35
3	0,188	0,5430	1,33	1,14	11,10	1,36	1,36
4	0,300	0,6460	0,34	0,88	10,90	1,61	1,61
5	0,376	0,6560	0,18	0,86	10,84	1,65	1,65
6	0,500	0,6700	0,107	0,825	10,825	1,675	1,675
Raport molar $NH_3/C_6H_{11}—OH = 10$; $p_{A_0} = 1{,}36$ atm.							
7	0,094	0,1758	2,08	1,12	13,40	0,24	0,24
8	0,115	0,2060	1,90	1,08	13,36	0,28	0,28
9	0,172	0,4175	1,50	0,79	13,07	0,57	0,57
10	0,300	0,4550	0,90	0,74	13,00	0,63	0,63
11	0,345	0,5280	0,838	0,64	12,92	0,72	0,72
12	0,500	0,6740	0,440	0,440	12,72	0,92	0,92
Raport molar $NH_3/C_6H_{11}—OH = 12{,}5$; $p_{A_0} = 1{,}10$ atm.							
13	0,115	0,1123	2,00	0,990	13,76	0,125	0,125
14	0,138	0,2146	2,00	0,870	13,65	0,240	0,240
15	0,150	0,3300	2,00	0,740	13,520	0,370	0,370
16	0,230	0,4685	1,735	0,590	13,370	0,520	0,520
17	0,300	0,6150	1,560	0,428	13,204	0,684	0,684
18	0,345	0,6990	1,150	0,334	13,116	0,775	0,775
19	0,500	0,7500	0,420	0,278	13,054	0,834	0,834
20	0,700	0,8150	0,20	0,206	12,982	0,906	0,906
Raport molar $NH_3/C_6H_{11}—OH = 15$; $p_{A_0} = 0{,}945$ atm.							
21	0,094	0,1240	1,35	0,822	13,946	0,116	0,116
22	0,150	0,1780	1,35	0,770	13,900	0,165	0,165
23	0,250	0,3610	1,35	0,594	13,730	0,338	0,338
24	0,300	0,400	1,05	0,560	13,700	0,375	0,375
25	0,400	0,430	0,72	0,534	13,660	0,403	0,403
26	0,500	0,5305	0,30	0,442	13,564	0,497	0,497
Raport molar $NH_3/C_6H_{11}—OH = 20$; $p_{A_0} = 0{,}720$ atm.							
27	0,094	0,092	0,820	0,648	14,220	0,066	0,066
28	0,150	0,1370	0,820	0,614	14,200	0,098	0,098
29	0,250	0,2260	0,820	0,553	14,125	0,161	0,161
30	0,300	0,2426	0,600	0,542	14,110	0,174	0,174
31	0,400	0,2530	0,400	0,533	14,097	0,185	0,185
32	0,500	0,310	0,200	0,493	14,063	0,222	0,222

acestea cunoscute, în mod obișnuit, se elimină acele ecuații ale vitezei de reacție care au constante negative, pe considerentul că acestea reprezintă raporturi sau produse ale constantelor de echilibru și constantelor vitezelor de reacție ale treptelor individuale și care nu pot fi negative.

Ecuațiile vitezei de reacție care au constantele egale cu zero sau pozitive sînt apoi verificate în ceea ce privește concordanța cu rezultatele experimentale pe care o arată forma lor integrată.

Din analiza unor ecuații ale vitezei de reacție, C h a n [8] și B a r k l e y [6] au arătat că, de multe ori, ecuațiile cu constante de valoare negativă mică obținute prin metoda celor mai mici pătrate reprezintă mai bine rezultatele experimentale decît celelalte, după ce în prealabil au fost înlocuite aceste valori din ecuația respectivă cu valori pozitive determinate prin metoda aproximațiilor succesive. Din acest motiv, în acest studiu, selectarea celei mai bune ecuații s-a făcut printr-o analiză a erorii statistice, implicată în determinarea acestor constante. În acest scop s-au calculat, folosind analiza regresiei, limitele de încredere pentru un nivel de semnificație de 95% [7] pentru fiecare constantă (coeficient de regresie). Valorile constantelor împreună cu limitele de încredere respective sînt trecute în tabela 5.

Fiind necesar un volum foarte mare de calcule, acestea au fost efectuate cu un calculator electronic I.B.M. 360. În anexă sînt prezentate aceste calcule împreună cu schema logică a programului. Pe baza limitelor de încredere prezentate în tabela 4, se poate observa că ecuația avînd constantele cele mai semnificative, respectiv prezentînd o abatere medie pătratică minimă, este ecuația (XIV), care în acest caz are forma:

$$r = \frac{p_A - \dfrac{p_R p_S}{K p_B}}{0{,}968—1{,}009\ p_R + 4{,}95\left(\dfrac{p_R p_S}{p_B}\right)} \qquad \text{(XIV,a)}$$

De data aceasta, deci, ecuația vitezei de reacție stabilită prin metoda variației vitezei inițiale cu presiunea concordă cu cea obținută prin analiza regresiei.

Una dintre constante are, însă, o valoare negativă mică, $b = —1{,}009$, deci ea nu are sens fizic dacă se admite că reprezintă numai inversul unui produs dintre constanta vitezei de reacție și constanta de echilibru $K_3 (b = 1/k \cdot K_3)$. Din acest motiv, s-au determinat alte valori pentru cele trei constante care să fie toate pozitive, folosind metoda aproximărilor succesive. S-a obținut: $a = 0{,}34$; $b = 0{,}0583$; $c = 0{,}277$. În acest caz ecuația (XIV) are forma:

$$r = \frac{p_A - \dfrac{p_R p_S}{K p_B}}{0{,}34 + 0{,}0583\ p_R + 0{,}277\left(\dfrac{p_R p_S}{p_B}\right)} \qquad \text{(XIV b)}$$

S-a verificat concordanța cu rezultatele experimentale date de ecuația (XIV b). Pentru aceasta s-a integrat grafic ecuația vitezei de reacție pînă la anumite valori ale conversiei, după relația fundamentală:

$$W/F = \int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{r} \qquad \text{(XV)}$$

S-a obținut valoarea raportului W/F pentru diferite valori ale conversiei x. Reprezentînd, în continuare, conversia x față de raportul W/F calculat, s-au obținut curbele *II* din figurile 5, 6 și 7. Se observă că la presiuni parțiale ale ciclohexanolului p_{A0} egale cu 1,36 și 0,945 atm nu se obține o concordanță bună cu rezultatele experimentale.

Revenind la valorile constantelor rezultate din analiza regresiei și verificînd ecuația vitezei de reacție

Tabela 5

COEFICIENȚII DE REGRESIE PENTRU ECUAȚIILE PROBABILE ALE VITEZEI DE REACȚIE

Nr. crt.	Mecanism	Treapta determinată	Coeficienți de regresie					Limite de încredere pentru un nivel de semnificație de 95%			
			a	*b*	*c*	*d*	*e*	*b*	*c*	*d*	*e*
1	I	1	—2,604	0,251	5,896	—0,616	0,00	0,541	0,62	1,55	0,829
2	I	2	32,975	—25,882	—7,713	9,835	0,00	20,520	9,79	33,70	24,05
3	I	3	10,840	—0,528	—0,509	—1,798	0,00	16,14	16,09	32,15	1,760
4	I	4	592,387	—77,404	—37,133	—80,018	0,939	549,00	545,00	1090,00	0,000
5	I	5	592,387	—77,404	—37,133	—80,018	0,939	549,00	545,00	1090,00	0,000
6	II	1	—2,604	0,251	—0,616	5,896	—	0,534	1,291	6,510	—
7	II	2	32,975	—25,882	9,835	—7,713	—	20,05	23,20	9,620	—
8	II	3	10,840	—0,528	—0,509	—1,798	—	15,80	15,70	31,40	—
9	II	4	—6,353	—37,313	2,766	0,939	—	50,52	16,01	0,000	—
10	III	1	—2,604	0,251	—0,616	5,896	—	0,534	1,290	6,510	—
11	III	2	32,975	—25,882	9,835	—7,713	—	20,05	23,20	9,620	—
12	III	3	10,840	—0,528	—0,509	—1,798	—	15,80	15,70	31,40	—
13	III	4	—6,353	—37,313	2,766	0,939	—	50,52	16,01	0,000	—
14	IV	1	0,968	—1,009	4,950	—	—	0,983	4,160	—	—
15	IV	2	12,287	—2,024	—4,479	—	—	7,350	4,450	—	—
16	IV	3	32,142	—43,221	0,996	—	—	36,00	0,000	—	—
17	V	1	19,270	—10,577	0,639	—	—	18,60	7,79	—	—
18	V	2	—17,417	1,978	—0,519	—	—	7,340	16,26	—	—
19	V	3	—135,588	11,128	0,737	—	—	12,14	0,000	—	—

cu aceste valori, se obțin curbele *I* din figurile 5, 6 și 7. Concordanța cu rezultatele experimentale este foarte bună.

În această situație se poate da următoarea explicație valorii negative a constantei *b*. Ecuația (XIV, a), care a rezultat că reprezintă cel mai bine rezultatele experimentale, avînd constantele egale cu acelea trecute în tabela 4, corespunde mecanismului IV postulat, avînd ca treaptă determinantă de viteză adsorbția ciclohexanolului pe un centru activ al suprafeței catalizatorului. Celelalte două trepte sînt la echilibru. Practic, însă, rezultă că treapta a 3-a nu a atins încă echilibrul, și anume procesul invers de adsorbție a unei molecule de ciclohexilamină pe un centru activ este mai încet decît cel de desorbție. În acest caz, $1/kK_3$, care reprezintă pe *b*, va trebui înlocuit cu $1/k(1/k—1/k_3')$, unde $k_3' < k_3$, în care caz rezultă o valoare negativă pentru *b*.

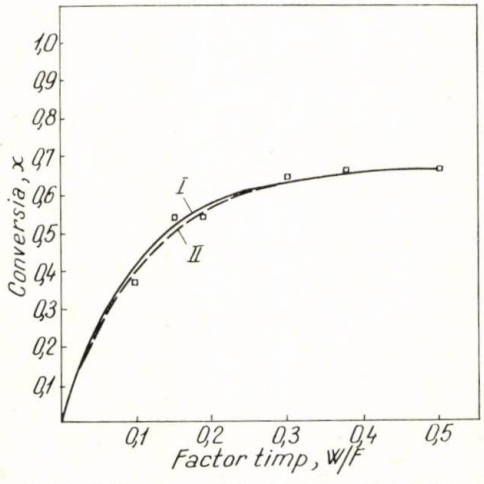


Fig. 5. Variația conversiei ciclohexanolului în ciclohexilamină, *x*, în funcție de factorul timp *W/F*, pentru un raport molar $NH_3/C_6H_{11}—OH = 5$:

I — curba calculată cu ecuația (XIV.a.); *II* — curba calculată cu ecuația (XIV. b.).

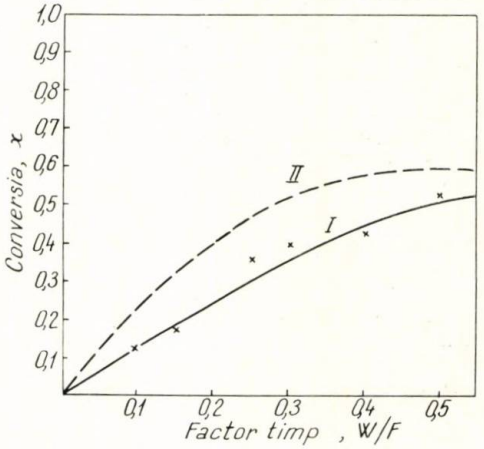


Fig. 6. Variația conversiei ciclohexanolului în ciclohexilamină, *x*, în funcție de factorul timp *W/F* pentru un raport molar $NH_3/C_6H_{11}—OH = 10$:

I — curba calculată cu ecuația (XIV.a.); *II* — curba calculată cu ecuația (XIV.b.).

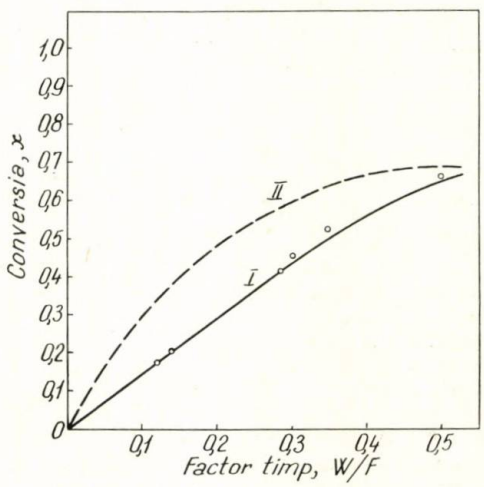


Fig. 7. Variația conversiei ciclohexanolului în ciclohexilamină, *x*, în funcție de factorul timp *W/F*, pentru un raport molar $NH_3/C_6H_{11}—OH = 15$:

I — curba calculată cu ecuația (XIV.a.); *II* — curba calculată cu ecuația (XIV.b.).

4. Concluzii

S-a urmărit stabilirea unei ecuații a vitezei de reacție pentru sinteza ciclohexilaminei din ciclohexanol și amoniac, prin cataliză eterogenă în fază de vapori. Următoarea ecuație concordă cel mai bine cu rezultatele experimentale:

$$r = \frac{p_A - \frac{p_R p_S}{K p_B}}{0{,}968 - 1{,}009\ p_R + 4{,}95 \left(\frac{p_R p_S}{p_B} \right)}$$

În urma acestui studiu a rezultat următorul mecanism de reacție al sintezei ciclohexilaminei.

1. O moleculă de ciclohexanol este adsorbită pe un centru activ al suprafeței catalizatorului. Aceasta este treapta cea mai lentă și, deci, determinantă de viteză.

2. Molecula adsorbită de ciclohexanol reacționează cu o moleculă de amoniac din faza gazoasă pentru a forma o moleculă de ciclohexilamină adsorbită pe un centru activ și o moleculă de apă în faza gazoasă. Această treaptă este la echilibru.

3. Molecula de ciclohexilamină adsorbită pe un centru activ se desoarbe trecînd în fază gazoasă. Această treaptă nu a atins încă echilibrul, procesul invers, de adsorbție a moleculei de ciclohexilamină pe un centru activ, fiind mai lent decît cel de desorbție.

Trebuie arătat că această lucrare nu constituie decît un început în studiul cineticii sintezei ciclohexilaminei. Va trebui determinată în continuare influența temperaturii și a presiunii asupra constantelor ecuației vitezei de reacție.

Pentru condițiile studiate, ecuația stabilită va putea fi folosită la proiectarea unui reactor pentru această sinteză și la stabilirea condițiilor optime de funcționare a acestuia.

Notații

A — ciclohexanol.
B — amoniac.
a, b, c etc. — constante empirice.
c, c_B, c_R, c_S — concentrația centrilor activi ocupați de componenții A, B, R, S.
c_l — concentrația centrilor activi liberi (neocupați) de pe suprafața catalizatorului.
F — debitul de ciclohexanol moli/h.
k — constanta vitezei de reacție.
k k_a, k_3, ... etc. — constante specifice ale vitezei de reacție directe pentru trepte individuale ale reacției.
k k , k , ... etc. — constante specifice ale vitezei de reacție inverse pentru treptele individuale ale reacției.
K — constanta de echilibru globală.
K_1, K_2, K_3 ... etc. — constante de echilibru ale treptelor individuale ale reacției.
l — simbol pentru un centru activ de pe suprafața catalizatorului.
L — concentrația tuturor centrilor activi (ocupați și neocupați), de pe suprafața catalizatorului.
p — presiunea parțială, at. Indicii A, B, R și S se referă la ciclohexanol, amoniac, ciclohexilamină și apă.
R — ciclohexilamină.
r — viteza de reacție (moli ciclohexanol convertiți în ciclohexilamină/h/l catalizator).
r_0 — viteza inițială de reacție.
S — apă.
W — volumul de catalizator, l.
x — conversia ciclohexanolului (moli ciclohexanol convertiți în ciclohexilamină/moli ciclohexanol introduși la reacție).
α — raport molar amoniac/ciclohexanol.
π — presiunea totală din sistem, atm.

ANEXĂ

Din condiția ca dispersia abaterilor valorilor caracteristicii dependente față de valorile determinate pe baza ecuației de regresie să fie minimă, rezultă un sistem de ecuații normale, care se rezolvă cu metoda simplex.

Considerînd, de exemplu, ca variabilă dependentă variabila X_1, iar variabilele $X_2, X_3, \ldots X_M$ independente și hiperplanul de regresie:

$$X_1 = a_1 + a_2 X_2 + \ldots a_M X_M \qquad (1.A.)$$

problema revine la a determina coeficienții de regresie a_1, $a_2 \ldots a_M$, rezolvînd următorul sistem de ecuații:

$$\left.\begin{aligned} K a_1 + a_2 \sum_i X_{i2} + \ldots + a_M \sum_i' X_{iM} &= \sum_i X_{i1} \\ a_1 \sum_i X_{i2} + a_2 \sum_i X_{i2}^2 + \ldots + & \\ + a_M \sum_i X_{i2} X_{iM} &= \sum_i X_{i2} X_{i1} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \\ a_1 \sum_i' X_{iM} + a_2 \sum_i X_{iM} X_{i2} + \ldots + & \\ + a_M \sum_i X_{iM}^2 &= \sum_i X_{iM} X_{i1} \end{aligned}\right\} \qquad (2.A.)$$

Cu fiecare din cele N ecuații din tabela 2 ($1 \leqslant N \leqslant 19$) se formează sistemul de ecuații (2.A.).

De exemplu, în cazul ecuației (1) (tabela 2) există următoarele corespondențe:

$$a = a_1;\ b = a_2;\ c = a_3;\ d = a_4;\ e = a_5 = a_M \qquad (3.A.)$$

$$X_1 = \frac{p_A - \frac{p_R\ p_S}{K p_B}}{r};\quad X = p_B;\quad X_3 = p_R \frac{p_S}{p_B};\quad X_4 = p_R;\quad X_5 = X_M = p_S \qquad (4.A.)$$

Algoritmul

A se vedea schema logică din figura 8.

1. Citirea matricei determinărilor $R(KI)$ (tabela 4), unde:

$$R(KI) = r;\ R(K2) = p_A;\ R(K3) = p_B;\ R(K4) = p_R;\ R(K5) = p_S \qquad (5.A.)$$

K se referă la numărul determinării ($1 \leqslant K \leqslant 32$).

2. Calculul valorilor variabilelor X_1, X_2, $X_3 \ldots X_M$ ($1 \leqslant M \leqslant 5$), pentru fiecare din cele N ecuații din tabela 2 și pentru fiecare determinare K din tabela 4.

3. Calculul matricei triunghiulare:

$$\left.\begin{aligned} \sum_i X_{i1}^2 \sum_i X_{i1} X_{i2} \ldots \sum_i X_{i1} X_{iM} \sum_i X_{i_1} & \\ \sum_i X_{i2}^2 \ldots \sum_i X_{i2} X_{iM} \sum_i X_{i2} & \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \\ \sum_i X_{iM}^2 \sum_i X_{iM} & \end{aligned}\right\} \qquad (6.A.)$$

4. Calculul matricei pătratice $P\ (KI)$ prin simetrizarea matricei triunghiulare (6.A.).

În matricea $P\ (KI)$:

numărul de linii $\quad 1 \leqslant I \leqslant 6.$

numărul de coloane $\quad 1 \leqslant K \leqslant 6.$

5. Rezolvarea sistemului de ecuaţii normale prin metoda simplex.

Rezultă:

a) Coeficienţii de regresie $a, b, c, \ldots$

b) Abaterea medie pătratică s a valorilor caracteristicii rezultative X_1, măsurată faţă de valorile obţinute pe baza ecuaţiei regresiei:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (X_{i1} - \bar{X}_{i1})^2}{N - (M+1)}} \qquad (7.A.)$$

unde:

$\bar{X}_{i1}$ este valoarea calculată cu ajutorul ecuaţiei regresiei;

X_{i1} — valoarea obţinută prin măsurători.

6. Formarea matricei inverse $P\ (KI)^{-1}$ avînd elementele c_{ij}, din matricea $P\ (KI)$.

7. Rezolvarea următorului sistem de ecuaţii pentru calculul elementelor c_{ij}:

$$\left.\begin{aligned}
&c_{11}\sum_i X_{i1}^2 + c_{12}\sum_i X_{i1}\,X_{i2} + \ldots + \\
&\quad + c_{1M}\sum_i X_{i1}\,X_{iM} = 1 \\
&c_{11}\sum_i X_{i2}\,X_{i1} + c_{12}\sum_i X_{i2}^2 + \ldots + \\
&\quad + c_{1M}\sum_i X_{i2}\,X_{iM} = 0 \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&c_{11}\sum_i X_{iM}X_{i1} + c_{12}\sum_i X_{iM}\,X_{i2} + \ldots + \\
&\quad + c_{1M}\sum_i X_{iM}^2 = 0
\end{aligned}\right\} \qquad (8.A.)$$

Elementele $c_{21}; c_{22}; \ldots c_{2M}$ se obţin prin soluţionarea unor ecuaţii similare cu (8.A.), în care în membrul din dreapta s-a notat 0, 1, 0, ... 0.

Elementele $c_{31}; c_{32}; c_{33}; \ldots c_{3M}$ — prin înlocuirea membrului din dreapta cu 0, 0, 1, 0 ... 0 ş.a.m.d.

S-a notat cu T, în schema logică, numărul liniei din matricea de lucru W, la care elementul din ultima coloană este egal cu 1.

8. Calculul abaterii medii pătratice s_{ai} a coeficienţilor de regresie $a_i\ (i = 1, 2, \ldots 5)$.

$$s_{ai} = s\sqrt{c_{ii}} \qquad (9.A.)$$

9. Calculul limitei de încredere α_i a coeficienţilor de regresie a_i:

$$a_i - ts\sqrt{c_{ii}} < \alpha_i < a_i + ts\sqrt{c_{ii}}, \qquad (10.A.)$$

unde t este valoarea distribuţiei Student corespunzătoare unui nivel de semnificaţie de 95% şi la $N - (M+1)$ grade de libertate. Se găseşte în tabele.

10. Determinarea semnificaţiei coeficientului de regresie a_i. Condiţia de semnificaţie este:

$$a_i \geqslant ts\sqrt{c_{ii}} \qquad (11.A.)$$

Observaţii :

Punctele 8, 9 şi 10 din algoritm s-au calculat manual.

În tabela 5 s-a trecut ca limită de încredere valoarea $ts\sqrt{c_{ii}}$.

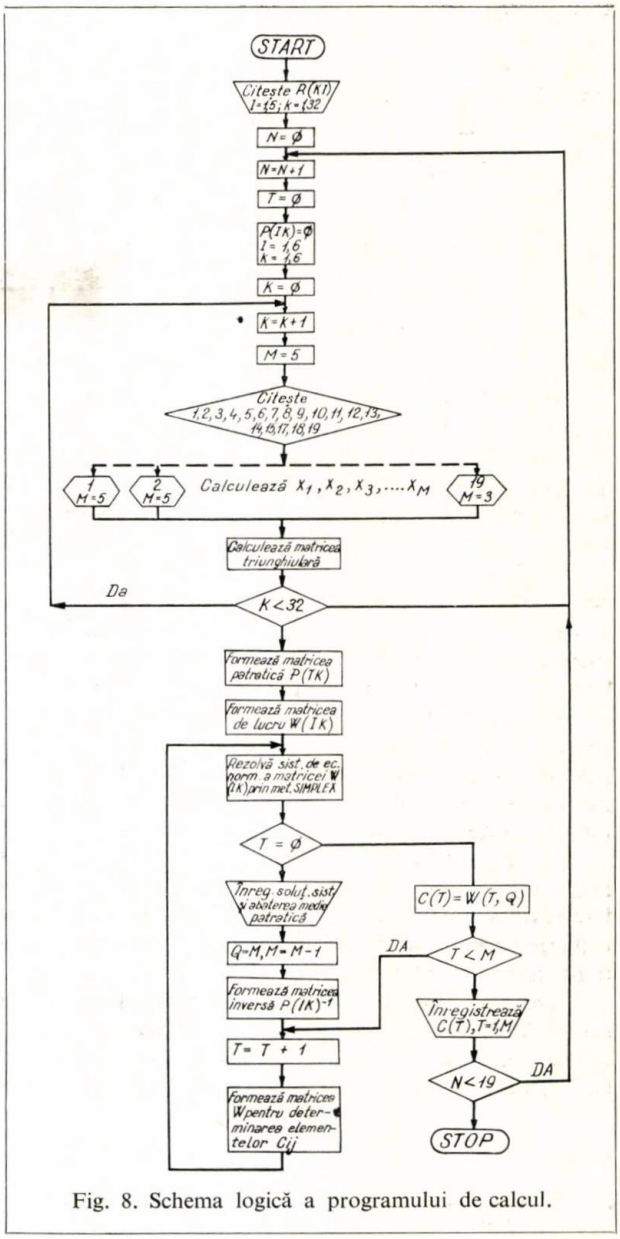


Fig. 8. Schema logică a programului de calcul.

Bibliografie

1. Dutkai, E. În: Rev. Chim. **22**, nr. 5, 1971, p. 263.
2. Corrigan, T. E. În: Chem Eng. **62**, nr. 1, 1955, p. 199.
3. Hougen, O. A. şi Watson, K. M. În: Ind. Eng. Chem. **35**, 1943, p. 529.
4. Walas, S. M. "Reaction Kinetics for chemical Engineers", New York, 1959.
5. Yang, K. H. şi Hougen, O. A. În: Chem Eng. Progr. **46**, 1950, p. 146.
6. Barkley, L. W. şi Corrigan, T. E. În: Ind. Eng. Chem. **44**, 1952, p. 1 066.
7. Bennet, C. A. şi Franklin, N. L. Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry, New York, 1954.
8. Chan-Hui, Chou În: Ind. Eng. Chem., **50**, 1958, p. 799.
9. Stevens, W. F. În: Ind. Eng. Chem., **50**, 1958, p. 591.
10. Corrigan, T. E. În: Chem. Eng. **62**, nr. 2, 1955, p. 195.
11. Bontignies, G. În: Génie chimique, **99**, nr. 10, 1968, p. 1560.
12. Schoeneman, K. În: Génie chimique, 1957, p. 89.
13. Smith, J. M. În: Chemical Engineering Kinetics, New York, 1956.
14. Hougen, O. A. şi Watson, K. M., Chemical Process Principles. III. Kinetics and Catalysis, New York, 1966.
15. Corrigan, T. E. În: Chem. Eng. **62**, nr. 7, 1955, p. 227.
16. Levenspiel, O., Tehnica reacţiilor în ingineria chimică, Bucureşti, 1967.
17. Mathur, G. P. şi Thodos, G. În: Chem. Eng. Sci. **21**, 1966, p. 1 191.
18. Bakemeier, H. În: Chem. Ing. Techn. **37**, 1965, p. 422.
19. Auer, W. şi Bakemeier, H. În: Chem. Ing. Techn. **36**, 1964, p. 774.
20. Volk, W. În: Chem. Eng. **63**, nr. 3, 1956, p. 180.
21. Corrigan, T. E. În: Chem. Eng., **62**, nr. 5, 1955, p. 203.
22. Chilukuri Ventateswarlu. În: Ind. Eng. Chem. **50**, 1958, p. 973.

D. Zăvoianu şi Eugenia Cavadia

CERCETĂRI ASUPRA HIDROLIZEI AMIDELOR

HIDROLIZA ALCALINĂ A UNOR AMIDE ALFA, BETA, NESATURATE

Într-o serie de note, unul dintre autori [1, 2] a urmărit comportarea la hidroliza alcalină a unor nitrili aromatici şi a amidelor corespunzătoare, în scopul stabilirii unor relaţii privind influenţa pe care o au diverşii substituenţi aflaţi în apropierea centrului de reacţie asupra constantelor de viteză şi a parametrilor de activare.

S-a constatat că structura amidelor influenţează într-un mod oarecum diferit de structura nitrililor, şi anume starea iniţială a reacţiei este mult apropiată de starea de tranziţie din punct de vedere energetic în cazul amidelor, tocmai din cauza aglomerării grupărilor atomice în jurul centrului de reacţie. Atît în cazul hidrolizei nitrililor aromatici, cît şi în cazul hidrolizei amidelor corespunzătoare, se fac simţite două efecte sterice: efectul de volum pentru primii termeni ai seriilor şi efectul de inhibiţie sterică a solvatării stării de tranziţie pentru ceilalţi termeni.

Continuîndu-se cercetările asupra hidrolizei alcaline a amidelor secundare şi terţiare [3], s-a observat că, în cazul amidelor secundare derivate de la fenilacetamida, radicalii ramificaţi care se află în poziţia alfa faţă de gruparea funcţională amidă se comportă diferit, în funcţie de greutatea lor moleculară, care poate limita rotirea liberă în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$. În cazul amidelor terţiare derivate de la fenilacetamidă se scoate în evidenţă efectul de volum care determină pierderea de mişcări libere în procesul activării, ducînd astfel la diminuarea parametrilor de activare, entalpia de activare şi entropia de activare.

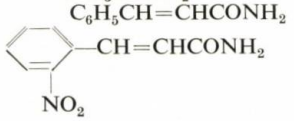
În cazul hidrolizei alcaline a amidelor secundare derivate de la 2,5-dimetilfenilacetamida, s-a constatat că, în general, aceste amide se comportă foarte asemănător cu amidele terţiare derivate de la fenilacetamida, gruparea metil exercitînd aceleaşi influenţe sterice ca în cazul substituenţilor care se află în poziţia alfa faţă de gruparea funcţională amidă.

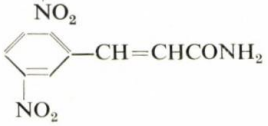
În lucrarea de faţă se prezintă rezultatele obţinute în cazul unor amide α, β nesaturate, derivate de la benzilidenacetamida.

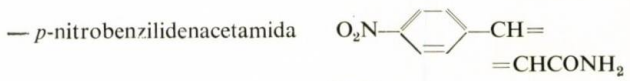
Amidele care se studiază din punct de vedere cinetic sînt următoarele:

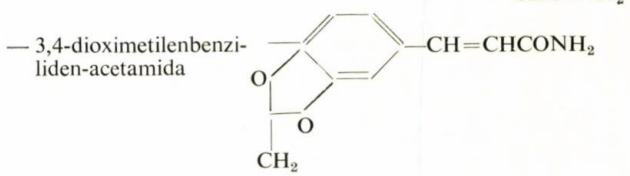
— acetamida CH_3CONH_2

— benzilidenacetamida $C_6H_5CH=CHCONH_2$

— *o*-nitrobenzilidenacetamida 

— *m*-nitrobenzilidenacetamida 

— *p*-nitrobenzilidenacetamida 

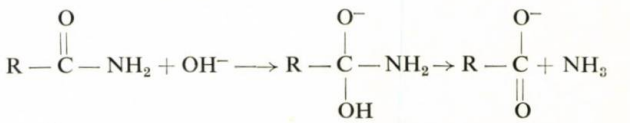
— 3,4-dioximetilenbenziliden-acetamida 

— furfurilidenacetamida

Hidroliza lor alcalină s-a făcut după tehnica experimentală cunoscută [4], rezultatele obţinute fiind consemnate în tabelele 1—2.

Interpretarea rezultatelor

Din examinarea datelor cinetice consemnate în tabelele 1—2, se constată că reacţia de hidroliză alcalină a amidelor α, β nesaturate derivate de la benzilidenacetamida decurge după ecuaţia reacţiilor bimoleculare cu mase neechivalente, ceea ce dovedeşte că şi în acest caz treapta determinantă de viteză este atacul nucleofil al ionului OH^- asupra atomului de carbon al grupării funcţionale amidă:



În tabela 3 s-au reunit valorile constantelor de viteză, ale energiilor de activare, ale entalpiilor de activare şi ale entropiilor de activare care permit examinarea mai amănunţită a comportării la hidroliza alcalină a amidelor α, β nesaturate, derivate de la benzilidenacetamidă.

Examinînd datele cinetice redate în tabela 3, se constată o scădere substanţială a constantelor de viteză pentru amidele α, β nesaturate care derivă de la acetamidă, comparativ cu constantele de viteză ale acetamidei propriu-zise. Scăderea constantelor de viteză este determinată, probabil, de introducerea în molecula amidei de referinţă, acetamida, a electronilor II, care intră în interacţiune cu electronii din gruparea funcţională amidă, ceea ce provoacă o polarizare a acesteia nefavorabilă mersului reacţiei de hidroliză alcalină. De altfel, în cadrul unor lucrări anterioare [5, 6], s-a constatat că, prin introducerea electronilor II în molecula unor nitrili saturaţi, viteza reacţiei de hidroliză alcalină scade tocmai ca urmare a

Tabela 1

HIDROLIZA AMIDELOR α, β NESATURATE LA 99,8°C
a = 0,2480 moli/1; b = 0,9980 moli/l

Acetamida		Benzilidenacetamida		*o*-Nitrobenzilidenacetamida		*m*-Nitrobenzilidenacetamida		*p*-Nitrobenzilidenacetamida		3,4-Dioximetilenbenziliden acetamida		Furfurilidenacetamida	
t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,33	0,0485	0,16	0,0030	0,25	0,0020	0,33	0,0030	0,25	0,0032	0,16	0,0042	0,25	0,0011
0,5	0,0808	0,33	0,0040	0,5	0,0040	0,5	0,0040	0,5	0,0064	0,33	0,0127	0,5	0,0021
0,66	0,1029	0,5	0,0070	0,75	0,0060	0,66	0,0050	0,75	0,0085	0,5	0,0180	0,75	0,0032
0,8	0,1251	0,66	0,0090	1	0,0080	0,8	0,0060	1	0,0106	0,66	0,0212	1	0,0042
		0,8	0,0110			1	0,0070	1,25	0,0137	0,8	0,0243	1,25	0,0053
		1	0,0130							1	0,0275	1,5	0,0063
k_{mediu} =0,815 ± 0,01 l/mol. h;		k_{mediu} = 0,053 ± 0,001 l/mol. h;		k_{mediu} = 0,032 ± 0,000 l/mol. h;		k_{mediu} = 0,031 ± 0,001 l/mol. h;		k_{mediu} = 0,048 ± 0,003 l/mol. h;		k_{mediu} = 0,131 ± 0,02 l//mol. h;		k_{mediu} = 0,017 ± 0,000. l/mol.h;	

Tabela 2

HIDROLIZA AMIDELOR α, β NESATURATE LA 117°C
a = 0,2480 moli/1; b = 0,9980 moli/l.

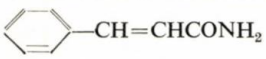
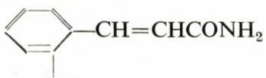
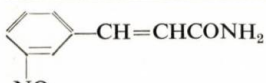
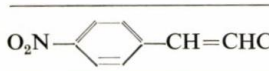
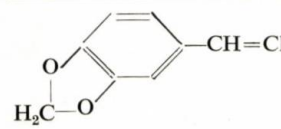
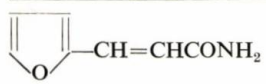
Acetamida		Benzilidenacetamida		*o*-Nitrobenzilidenacetamida		*m*-Nitrobenzilidenacetamida		*p*-Nitrobenzilidenacetamida		3,4-Dioximetilenbenziliden-acetamida		Furfurilidenacetamida	
t h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,16	0,0591	0,33	0,0070	0,16	0,0020	0,16	0,0020	0,16	0,0074	0,33	0,0212	0,16	0,0011
0,33	0,1274	0,5	0,0110	0,33	0,0050	0,33	0,0040	0,33	0,0148	0,5	0,0281	0,33	0,0021
0,5	0,1570	0,66	0,0150	0,5	0,0070	0,5	0,0050	0,5	0,0190	0,66	0,0360	0,5	0,0032
0,66	0,1774	0,8	0,0170	0,66	0,0090	0,66	0,0070	0,66	0,0244	0,8	0,0439	0,66	0,0042
0,8	0,1884	1	0,0190	0,8	0,0110	0,8	0,0080					0,8	0,0053
k_{mediu} = 2,071 ± 0, 3 l/mol.h;		k_{mediu} = 0,087 ± 0,01 l/mol. h;		k_{mediu} = 0,055 ± 0,002 l/mol. h;		k_{mediu} = 0,044 ± 0,002 l/mol. h;		k_{mediu} = 0,170 ± 0,002 l/mol. h		k_{mediu} = 0,245 ± 0,01 l/mol. h;		k_{mediu} = 0,025 ± 0,000 l/mol. h.	

În tabele notațiile au următoarele semnificații: t — timpul, h; x — cantitatea de amoniac degajată la momentul t, moli/l; k_2 — constanta de viteză a reacțiilor bimoleculare calculată după ecuația:

$$k_2 = \frac{1}{t(b-a)} \cdot \frac{x(b-x)}{b(a-x)}$$

în care: $a - x$ este concentrația de amidă, moli/l; $b - x$ — concentrația de KOH, moli/1.

Tabela 3

Amida	$k_{99,5}$°C l/mol. h	k_{117}°C l/mol. h	E kcal/mol	ΔH^{++} kcal/mol	$\Delta S^{++}_{u.e}$
CH_3CONH_2	0,815	2,071	15,8	15	—35
	0,053	0,087	8,4	7,6	—60
	0,032	0,055	9,1	8,3	—57
	0,031	0,044	5,9	5,1	—68
	0,048	0,170	21,3	20,5	—26
	0,131	0,245	10,6	9,8	—54
	0,017	0,025	6,1	5,3	—69

polarizării inverse a grupării funcționale nitril, în sensul măririi densității electronice a atomului de carbon al grupării funcționale.

În ceea ce privește comportarea la hidroliza alcalină a amidelor derivate de la benzilidenacetamidă, se observă că introducerea grupării nitro în molecula benzilidenacetamidei determină, de asemenea, o scădere a constantelor de viteză, față de valorile corespunzătoare benzilidenacetamidei. Izomerul *p*—nitrobenzilidenacetamida prezintă constante de viteză mai mari decît izomerii *o* și *m* benzilidenacetamida.

Termenul cu 3,4-dioximetilenbenzilidenacetamida prezintă constante de viteză mai mari, iar termenul furfurilidenacetamida prezintă constante de viteză mai mici, comparativ cu capul de serie benzilidenacetamida.

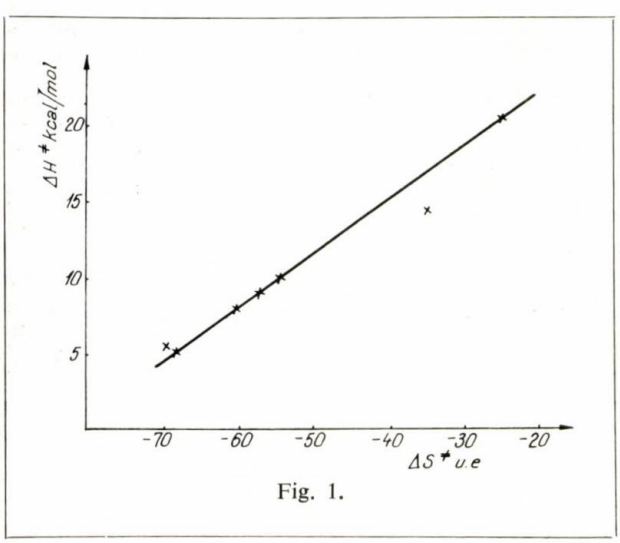


Fig. 1.

Parametri de activare

Dacă se reprezintă grafic (fig. 1) variația entalpiei de activare ΔH^{++} în funcție de entropia de activare ΔS^{++} pentru seria amidelor α, β nesaturate derivate de la benzilidenacetamidă, se obține o linie dreaptă caracteristică corespunzătoare următoarei relații izocinetice:

$$\Delta H^{++} = 41{,}7 + 597\ \Delta S^{++}$$

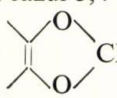
În cazul seriei amidelor α, β nesaturate, se manifestă, îndeosebi, efecte de natură inductivă și, mai puțin, efecte de natură sterică. Astfel, urmărind variația valorilor entalpiilor de activare și ale entropiilor de activare, se constată, în general, o scădere a energiei de activare, a entalpiei de activare și a entropiei de activare pentru termenii nesaturați, față de valorile corespunzătoare acetamidei. Scăderea valorilor parametrilor de activare (excepție face numai *p*-nitrobenzilidenacetamida), față de valorile pentru acetamidă se explică, probabil, prin diminuarea inhibiției polare a solvatării centrului de reacție în starea de tranziție mai mult decît în starea inițială, facilitîndu-se astfel reducerea numărului de niveluri energetice disponibile, adică micșorarea numărului de grade interne de libertate.

În cazul termenului *o*-nitrobenzilidenacetamida se constată o ușoară creștere a valorilor parametrilor de activare comparativ cu cele ale benzilidenacet-

amidei. Probabil, are loc o suprapunere a efectelor inductiv și electromer, care determină o ușoară intervenție a efectului de inhibiție polară a solvatării stării de tranziție. În felul acesta, moleculele solventului sînt împiedicate să se orienteze în jurul centrului de reacție în starea de tranziție mai mult decît în starea inițială, permițînd creșterea mișcărilor interne ale radicalilor legați de centrul de reacție.

O comportare interesantă o prezintă *m*-nitrobenzilidenacetamida, unde absența efectului electromer exercitat de către grupa nitro numai în pozițiile orto și para face să dispară inhibiția polară a solvatării stării de tranziție, de unde și scăderea substanțială a valorilor parametrilor de activare, față de valorile corespunzătoare benzilidenacetamidei.

Trecînd la *p*-nitrobenzilidenacetamida, se observă o creștere substanțială a valorilor energiilor de activare ale entalpiilor de activare și ale entropiilor de activare, comparativ cu cele ale benzilidenacetamidei și chiar cu ale acetamidei, în care nu există electroni π între atomii de carbon. Se pare că poziția para pune în evidență influența efectului electromer al grupării nitro, care provoacă apariția inhibiției polare a solvatării stării de tranziție, cu consecințele care au fost arătate.

În cazul 3,4-dioximetilenbenzilidenacetamidei, gruparea  exercită o influență ușoară asupra inhibiției polare a solvatării, care se face simțită în starea de tranziție, de unde și valorile puțin crescute ale parametrilor de activare.

Furfurilidenacetamida prezintă o comportare foarte asemănătoare cu *m*-nitrobenzilidenacetamida, probabil datorită prezenței heteroatomului de oxigen, care atenuează complet inhibiția polară a solvatării stării de tranziție, de unde și valorile scăzute ale parametrilor de activare.

În concluzie, în lucrarea de față au fost examinate și puse în evidență efectele de natură polară care se pot manifesta în cursul reacției de hidroliză alcalină a amidelor α, β nesaturate derivate de la acetamidă.

Bibliografie

1. Angelescu, E., Vasiliu, G., și Zăvoianu, D. În: Studii și cercetări de chimie, Academia R.P.R., **3**, 1961, p. 485.
2. Zăvoianu, D. și Cocu, F. În: Rev. Chimie **18**, 1967, p. 587.
3. Zăvoianu, D., Cocu, F. și Pop, D. În: Rev. Chimie, **21**, nr. 9, 1970, p. 527.
4. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D. și Nan, F. În: Studii și cercetări de chimie, Academia. R.P.R., **3**, 1961, p. 459.
5. Zăvoianu, D. În: Analele Univ. București-Seria Științele naturii nr. 1, 1968, p. 41.
6. Zăvoianu, D. În: Chemistry Oil and gas in Romania nr. 4, 1969, p. 16.

✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

În zilele de 28 și 29 mai a.c. a avut loc Sesiunea științifică jubiliară a Institutului de cercetări științifice pentru protecția muncii, organizată cu ocazia împlinirii a 20 de ani de activitate a acestui institut. În cadrul acestei sesiuni au fost prezentate comunicări privind cercetările efectuate și rezultatele obținute în probleme de protecția muncii în următoarele domenii: tehnica securității la mașini, utilaje și procese tehnologice; ventilație industrială, combaterea zgomotului și a vibrațiilor, electrosecuritate și iluminat, protecție contra radiațiilor ionizante, mijloace individuale de protecție, chimie, ergonomie, igienă, fiziologie și psihologia muncii.

Dintre referatele prezentate se menționează:

— Dozimetria bazată pe termoluminiscență aplicată în protecția contra radiațiilor, colectiv I.C.S.P.M.: Gh. Popescu, Virginia Popa.

— Detectoare electronice de gaze și vapori inflamabili explozivi, colecitv: I.C.S.P.M.: Minerva Scărlătescu

Dintre referatele prezentate se menționează:

— Relația interdisciplinară ergonomie — protecția muncii.

— Preocupări și perspective, colectiv Centrul de perfecționare a pregătirii cadrelor de conducere din întreprinderi: V. Angelescu.

— Influența vibrațiilor cu acțiune locală asupra stării de sănătate și capacității de muncă la confecționari de anvelope de la Uzina de anvelope — Danubiana, colectiv — Institutul de igienă și sănătate publică — București: Gh. Cadariu, Alex. Ionescu, V. Dan, Gh. Pătru, N. Preda, N. Pafnote, I. Vaida, Em. Rafailă și I. Mihăilă.

— Soluții și măsuri de protecție la folosirea scărilor portative, colectiv I.C.S.P.M.: Gh. Ionescu.

— Noi tipuri de mănuși de protecție pentru condiții de muncă deosebit de grele, colectiv I.C.S.P.M.: N. Ionescu

— Balanță de laborator cu înregistrare automată pentru studiul cineticii de sorbție. Colectiv M.F.A. Ov. Mateievici.

— Detectoare rapide pentru analiza unor gaze (bioxid de carbon, amoniac, bioxid de sulf și hidrogen sulfurat), colectiv I.C.S.P.M.: Gh. Ursu.

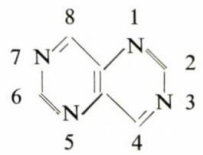
— Compoziții de protecție contra dermatozelor profesionale, colectiv I.C.S.P.M.: N. Dumitrescu.

— Metode de denocivizare a echipamentului de protecție utilizat la combaterea dăunătorilor din agricultură, colectiv I.C.S.P.M.: Eugenia Ludoșan

T. Gostea, Gabriela Gîdea, Aurelia Maza

SINTEZA UNOR PRODUȘI NOI, DERIVAȚI AI PIRIMIDO (5,4-d)-PIRIMIDINEI

În anul 1951, Fischer și Roch [1] au descris pentru prima oară sinteza unor derivați având ca structură de bază un sistem biciclic conținînd azot ; este vorba de nucleul pe care sistemul internațional de nomenclatură chimică îl desemnează ca pirimido (5,4-d)-pirimidinic, rezultat din condensarea a două inele pirimidinice:

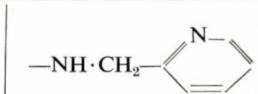
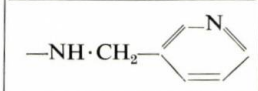
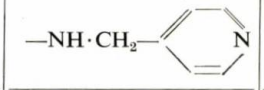
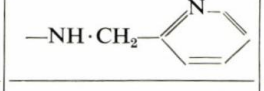
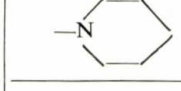
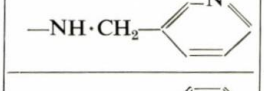
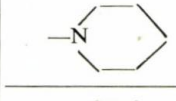
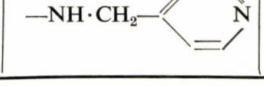
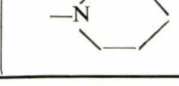


Substanțele derivate ale nucleului pirimidopirimidinic prezintă interes terapeutic prin înrudirea lor cu purinele și pteridinele.

S-a constatat că produșii cu structură pirimidopirimidinică substituiți în pozițiile 2, 4, 6, 8 au acțiune vasodilatatoare coronariană, dintre ei cel mai cunoscut fiind 2,6-*bis*(dietanolamino) — 4,8-N,N'-dipiperidilpirimido(5,4-d)-pirimidină[2, 3].

În scopul obținerii de produși cu activitate farmacologică similară, dar mai pronunțate, s-a sintetizat o serie de derivați tetrasubstituiți, cu substituenți identici sau diferiți ai nucleului de bază pirimido (5,4-d)-pirimidinic.

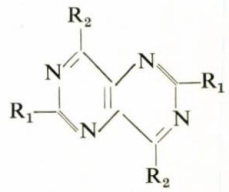
Tabela 1

Compusul	R_1	R_2
XVI-1		$-N(CH_2CH_2OH)_2$
XVI-2		$-N(CH_2CH_2OH)_2$
XVI-3		$-N(CH_2CH_2OH)_2$
XVII-1		
XVII-2		
XVII-3		

* Produsul a fost introdus în terapeutică sub denumirea de „Persantin".

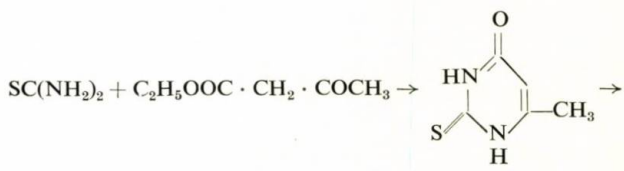
La alegerea substituenților care, grefați în pozițiile 2, 4, 6, 8 pe nucleul de bază, pot conserva și chiar mări acțiunea substanțelor s-a ținut seama printre altele, și de faptul că produșii derivați ai acizilor piridinmonocarboxilici sau cu structură înrudită au acțiune vasodilatatoare și antiinflamatoare [4].

În scopul obținerii unor compuși care să reunească efectele menționate, s-au sintetizat produșii cu formula generală:

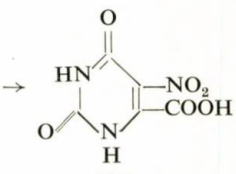


în care substituenții R_1 și R_2 sînt identici sau diferiți (tabela 1).

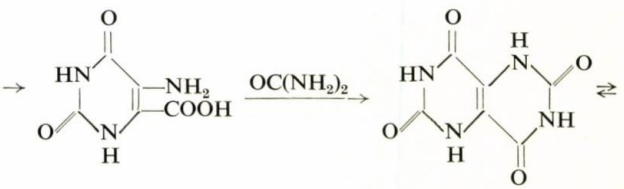
Sinteza acestei serii de produși constă, într-o primă etapă, în obținerea nucleului pirimido(5,4-d)-pirimidinic, pentru care s-a adoptat următoarea schemă de sinteză:



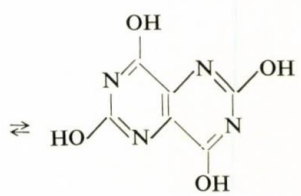
(I) (II) (III)

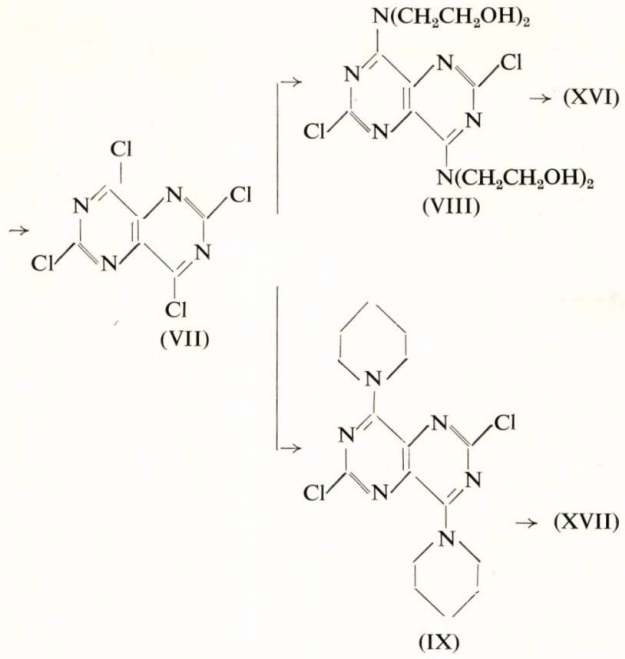


(IV)



(V) (VI)





SCHEMA DE SINTEZĂ

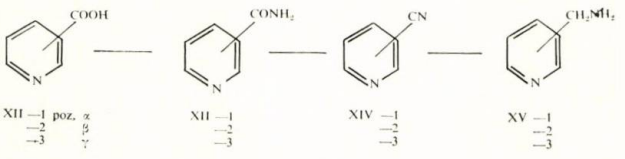
4-Metil-2-tiouracilul (III) s-a obținut prin condensarea tioureei (I) cu acetilacetat de etil (II); din (III), prin nitrare cu amestec sulfonitric, se obține acid 5-nitroorotic (IV), care se reduce cu hidrosulfit de sodiu la acid 5-aminoorotic (V). Prin condensarea (V) cu uree se obține 2,4,6,8-tetrahidroxipirimido(5,4-d)-pirimidină (VI) [1].

Compusul (VI) se transformă în tetraclor-derivat (VII) prin clorurare cu pentaclorură de fosfor și oxiclorură de fosfor [5].

Compusul (VII) este intermediarul principal în sinteza întregii serii de derivați pirimidopirimidinici enunțați, prin condensarea sa cu amine primare și secundare (înțelegînd prin „amine secundare" și compușii heterociclici în care atomul de azot este cuprins în ciclu), obținîndu-se compuși cu structură pirimidopirimidinică tetra-substituiți.

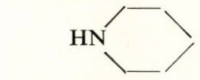
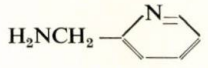
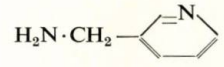
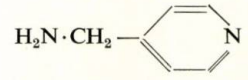
Printre aminele folosite au fost cele redate în tabela 2.

Aminometilpiridinele menționate se obțin din acizii piridinmonocarboxilici respectivi, prin transformarea acestora în amidele corespunzătoare [6, 7, 8], deshidratarea amidelor cu pentoxid de fosfor pentru obținerea nitrililor [6,9], urmată de reducerea catalitică a acestora cu hidrogen, în prezența de Ni-Raney [10, 11]:

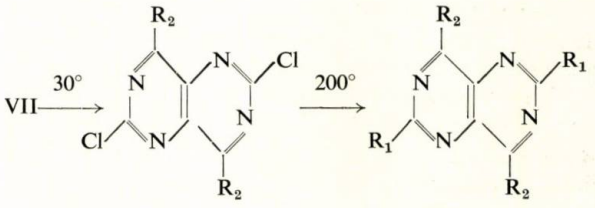


Reacția de condensare a 2,4,6,8-tetraclorpirimido-pirimidinei (VII) cu aminele (X), (XI) și (XV — 1, 2, 3) poate fi condusă în așa fel [12], încît să se obțină derivați pirimidopirimidinici tetra substituiți; în structura acestora există două perechi de substituenți diferiți, simetric aranjați.

Tabela 2

Compusul	Formula chimică
X	
XI	$HN(CH_2CH_2OH)_2$
XV-1	
XV-2	
XV-3	

Obținerea acestui tip de produși decurge în două etape: în prima etapă se înlocuiesc atomii de halogen din pozițiile 4,8, mai labili, cu substituentul R_2, printr-o reacție exotermă, iar în a doua etapă se înlocuiesc, în condiții energice și atomii de halogen din pozițiile 2,6 cu substituentul R_1:



Partea experimentală

4-*Metil-2-tiouracil (III)* — $C_5H_6N_2OS$ M = 142

7,6 g (0,1 moli) tiouree se suspendă în 16 ml alcool etilic absolut și se încălzește la reflux; peste această suspensie se introduc 20,6 g (1,6 moli) acetilacetat de etil, 26,9 g (1,3 moli) carbonat de potasiu calcinat și 44 ml alcool etilic absolut. Masa de reacție se aduce la reflux și se menține 0,5 h, apoi se răcește la 25°C și se filtrează. Turta obținută la filtrare se suspendă în circa 60 ml acid clorhidric 15%. Suspensia rezultată se filtrează și se spală cu 500 ml apă, obținîndu-se 13,5—13,7 g (III), randament 95—96%.

Din apele-mume alcoolice se mai recuperează 0,3 g metiltiouracil.

Produsul este alb, cristalin are p.t. = 324—6°C (H_2O).

Acid 5-nitro-orotic (IV)

Peste 14,2 g (0,1 moli) (III) se suspendează la 20°C, în 120 g (65 ml; 1,2 moli), acid sulfuric (d = 1,84), apoi se adaugă, la 50—60°C 29,3 g (21 ml; 0,4 moli) acid azotic (d = 1,4).

Masa de reacție se încălzește la 100°C, pînă la încetarea degajării de vapori nitroși (4—5 h), apoi se răcește la 20—30°C și se toarnă peste 65 ml soluție KOH 8 N, menținîndu-se temperatura la circa 30°C; suspensia obținută se răcește 24 h la 5—10°C și se filtrează. Se obțin 13,1 g (randament = 51%) (IV) sub formă de sare monopotasică cristalizată cu 1 mol. H_2O, de culoare galbenă.

Acid 5-amino-orotic (V)

Peste o soluție de 43,5 g (0,25 moli) hidrosulfit de sodiu, în 220 ml apă, aflată la temperatura camerei, s-a adaugat 25,7 g (IV) sare monopotasică cristalizată cu 1 H_2O, menținîndu-se temperatura la 30°C. După terminarea adăugării, masa se menține sub agitare 0,5 h la această temperatură și se verifică excesul de hidrosulfit de sodiu în masă. Se adaugă în picături 100 ml soluție HCl concentrat și se menține sub agitare 3 h la 30°C. Suspensia obținută se filtrează, și precipitatul filtrat se spală cu apă pînă la îndepărtarea Cl^-. Se obțin 15,1 g (randament = 88%) (V), de culoare alb-gălbuie.

2,4,6,8-*Tetrahidroxipirimido(5,4-d)-pirimidină (VI)*

34,2 g (0,2 moli (V) se adaugă peste 120 g (2 moli) uree topită, la 135—40°C, sub agitare. Topitura, de culoare verde, se ține 0,5 h la 140—50°C și apoi, în decurs de 0,5 h, temperatura se ridică la 210°C; la această temperatură se menține cîteva minute. Amestecul de reacție, de consistența unei paste, cald, se fierbe cu circa 100 ml apă, se filtrează, iar precipitatul se suspendă în 20 ml apă fierbinte și se fierbe cu circa 400 ml soluție NaOH 2 N. După răcire se separă (VI) — sarea disodică, cristalizată cu 4 H_2O. Se obțin 49,4 g (randament = 80%) VI.

2,4,6,8-*Tetraclorpirimido(5,4-d)-pirimidină (VII)*

12 g (0,05 moli) (VI) sare disodică anhidră se introduc peste o suspensie de 60 g (0,286 moli) PCl_5 în 500 ml $POCl_3$ și se refluxează 6 h; excesul de $POCl_3$ se îndepărtează prin distilare în vid. Reziduul se toarnă peste 300 g gheață sfărîmată, și suspensia formată se filtrează imediat. Precipitatul cafeniu-roșcat, bine esorat, se usucă sub vid, pe acid sulfuric concentrat, 24 h, apoi se extrage cu circa 300 ml $CHCl_3$ anhidru.

Extractul cloroformic se concentrează prin distilare în vid la circa 1/3 din volum, și la răcire precipită produsul galben, care se filtrează și se spală cu acetonă. Se obțin 6,8 g (randament = 50%) (VII), cu p.t. = = 265°C.

Aminometilpiridină (XV) — $C_6H_8N_2$ M = 108

104 g (1 mol) (XIV) se dizolvă în 600 ml alcool etilic absolut, saturat la rece cu amoniac, și se adaugă 50 g Ni-Raney; suspensia se introduce într-o autoclavă prevăzută cu agitare și încălzire și se hidrogenează la 70—80°C și 130 atm. După răcire, catalizatorul se filtrează, se îndepărtează solventul și reziduul se distilă în vid. Se obțin, respectiv (se indică: cantitatea obținută, g; punctul de fierbere, °C; randamentul, %):

Calculat: C=61,72; N=25,93; H=12,35;

(XV—1)	45; 85—6/3; 41,5	Găsit: 60,80;	26,90;	12,30;
(XV—2)	86;110—1/6; 79,5	60,94;	26,77;	12,29;
(XV—3)	72;105/7; 63	60,79;	26,94;	12,31.

2,6-*bis(aminometilpiridină)*-4,8-*bis(dietanolamino)*-*pirimido-(5,4-d)-pirimidină (XVI)*—$C_{26}H_{34}N_{10}O_4$ M = 550

2,5 g (0,00613 moli) (VIII) suspendate în 6,5 g (0,0613 moli) (XV), în tub de sticlă închis, se încălzesc în baie de ulei, la 200°C timp de 1 h; după răcire, conținutul fiolei se dizolvă în EtOH și se precipită cu apă. După 24 h precipitatul se filtrează și apoi se recristalizează.

Se obțin, respectiv (se indică în ordine: cantitatea obținută, g; punctul de topire, °C; randamentul, 1%; punctul de topire clorhidrat, °C; punctul de topire picrat, °C):

Calculat: C= 56,75; N=25,46; H=6,16;

(XVI—1):	2,5; 182—6 (Me_2CO); 73,4; 258—68; 195—6;	Găsit: 55,82;	26,10;	6,20
(XVI—2):	1,5; 234—7 (EtOH); 44; 130; 135—8;	55,91;	26,16;	6,18
(XVI—3):	1,5; 227—30 (MeOH); 44; higr.; 189—92;	55,85;	26,12;	6,10

2,6-*bis(aminometilpiridină)*-4,8-*N, N'-dipiperidilpirimido-(5,4-d)-pirimidină (XVII)*—$C_{28}H_{34}N_{10}$ M= 510

2,5 g (0,0068 moli) (IX) se suspendă în 7,35 g (0,068 moli) (XV), în tub de sticlă închis; se încălzesc în baie de ulei la 200°C, timp de 1 h. După răcire, conținutul tubului se dizolvă în EtOH și se precipită cu apă. După 24 h se filtrează, și substanța se recristalizează.

Se obțin, respectiv (se indică în ordine: cantitatea obținută, g; punctul de topire, °C; randamentul, %; punctul de topire clorhidrat, °C; punctul de topire picrat, °C):

Calculat: C=65,92; N=27,45; H=6,66;

(XVII—1):	1,2; 180—5; (Me_2CO); 35; higr.; 141—2;	Găsit: 65,17;	28,03;	6,72
(XVII—2):	1,5; 272—3 (EtOH); 43,5; 267—8; 126—8;	65,03;	27,95;	6,75
(XVII—3):	1; 170—5 (MeOH); 29; higr.; 126—31;	65,25;	28,00;	6,54

Concluzii

Produșii obținuți, (XVI și XVII) reprezintă un început în seria derivaților cu structură pirimido-pirimidină pe care colectivul și-a propus să o sintetizeze, urmînd ca întreaga gamă de produși să fie testată farmacologic sub aspectul activității hipotensoare.

Bibliografie

1. Fischer, F. G. și Roch, J. În: Ann., **572**, 1951, p. 217.
2. Gianni, M. și Bacciarelli, C. În: Boll. Chim. Farm., **101**, 1962 p. 721.
3. Fischer, F. G., Roch, J. și Kottler, A. D.B.P. 1 150 681, ian. 1964.
4. Chevillard, L. și Giono, H. În: Actual. Pharm., **12**, 1959, p. 129.
5. Fischer, F. G., Roch, J. și Neumann, W. P. În: Ann., **631**, 1960, p. 147. cf. Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 558.
6. Camps, R. În: Ar., **240**, 1902, p. 360.
7. Engler, J. În: Chem. Ber., **27**, 1894, p. 1, 785.
8. Ternájgó. În: Monatsh., **21**, 1900, p. 459.
9. Meyer, H. În: Monatsh., **23**, 1902, p. 901.
10. Vejdelek, Z. J. și Protiva, M. În: Chem. Listy, **45**, 1951, p. 451.
11. * * * Far Eastern Detailers Ltd. Brevet belgian 661 609, iul. 16, 1965; cf. Chem. Abstr., **64**, 1966, p. 1957 a.
12. Fischer, G. F., Roch, J., Kottler, A. Brevet. SU 3 031 450, april, 1962; cf. Chem. Abstr., **58**, 1963, 11378.

I. C. Răducanu

Unele considerații cu privire la procesul de electrocristalizare a metalelor din medii topite. III

Mecanismul de electrocristalizare a metalelor din soluții apoase a făcut obiectul multor studii recente [1—10], care au susținut teoretic și au confirmat în practică că acest mecanism implică transferul de masă și de sarcină, dar și difuziunea superficială a ad-atomilor. (Conway și Bockris numesc o asemenea particulă adsorbită superficial „ad-ion" [11].)

În cazul electrocristalizării metalelor din medii de săruri topite (deși la prima vedere s-ar putea crede că, în lipsa ionilor apei, fenomenul ar trebui să fie mai simplificat), mecanismul procesului de electrocristalizare este destul de complicat.

Electroliza sistemelor formate din medii de topituri prezintă o importanță practică considerabilă, făcînd-o aplicabilă în numeroase domenii, care au fost recent trecute în revistă de autor [12].

Deocamdată nu s-a emis o teorie unitară privind procesul de electrocristalizare din medii topite. În cazul electrocristalizării argintului, de exemplu, s-au dedus, totuși, cîteva reguli care se verifică experimental [3, 13]. Astfel, la electrocristalizarea acestui metal, sub formă dendritică, din topitura conținînd $AgNO_3$ — KNO_3 — $NaNO_3$ (la temperatura de 308°C), se constată după o perioadă de inducție o dependență liniară între supratensiune și timpul de depunere. Pentru explicarea supratensiunii constatate, teoria creșterii dendritice a metalului admite trei factori și ia în considerație:

— transferul de sarcină;
— difuziunea;
— energia superficială.

Ecuațiile stabilite dau viteza de creștere a cristalului ca o funcție de supratensiune, de concentrație, de energie superficială și de densitatea curentului de schimb. Alți cercetători au explicat creșterea cristalului în cazul electrocristalizării metalelor din medii de topituri, legînd aceasta de suprarăcirea metalului lichid [14, 15]. În această teorie se presupune că viteza procesului este controlată de difuziune, admițînd că supratensiunea de activare va avea valori care se vor afla într-un bun acord între teorie și experiență, numai dacă energia superficială și curentul de schimb sînt tratate ca fiind „parametri ajustabili".

Etapele procesului de electrocristalizare

În procesul de electrocristalizare intervin trei etape distincte:

1) transportul de masă: Me^{z+} (sol.) $\rightleftarrows$ Me^{z+} (interfață);

2) transferul de sarcină: Me^{z+} (interfață) $+ ze \rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ Me° (suprafață);

3) difuziunea superficială: Me° (suprafață) $\rightleftarrows$ Me° (rețea).

Electrocristalizarea argintului din amestecuri topite de AgCl — LiCl — KCl la 450°C [13] și probabil a staniului din $SnCl_2$ — KCl — $(ZnCl_2)$ la 275—350°C [16] decurge după această schemă.

Cinetica reacției de transfer de sarcină poate fi definită dacă se cunosc sau se determină, următorii doi parametri: densitatea curentului de schimb și coeficientul de transfer de sarcină.

Mecanismul de creștere a cristalelor prin electrodepunere a făcut subiectul multor cercetări teoretice și experimentale. Difuziunea superficială a ad-atomilor, ca o treaptă importantă în procesul global de depunere, a fost dedusă în mare măsură din teoria cristalizării metalelor din faza de vapori. Acest model, care descrie creșterea cristalului, ia în considerație atît neomogenitatea suprafeței cristaline, atunci cînd cristalul urmează să ia o nouă rețea structurală, cît și funcția atomului în situația de semicristal, la formarea sau la distrugerea unei rețele cristaline. În plus, se ține cont de o nouă variabilă, și anume de numărul semicristalelor care se pot forma.

Întrucît între atomii din suprafața rețelei și atomii de pe suprafață (atomi care sînt activi pe toate punctele de pe suprafața cristalului) intervin forțe de interacțiune, există o mare probabilitate ca atomii (sau moleculele) din faza de vapori să fie reținuți pe suprafață mai mult timp și, prin urmare, să devină adsorbiți. În această stare de adsorbție se menține totuși o anumită *mobilitate* de-a lungul suprafeței, fiindcă particula în timpul mișcării sale laterale rămîne în domeniul forțelor de interacțiune [5].

Așa-numitul „ad-atom" (sau „ad-ion", fiindcă particula poate lua mai multe valențe ionice pînă se reduce în final) posedă o anumită mobilitate superficială, caracterizată printr-un coeficient de difuziune superficială D_{ad}. Este evident că tăria legăturii de adsorbție și, corespunzător, mobilitatea superficială depind de orientarea fețelor cristalului. Pe suprafețe lucioase se constată o legătură slabă și, în consecință, există o mobilitate mai mare.

Pentru electrocristalizarea metalelor din soluții apoase s-a stabilit că difuziunea superficială este o treaptă mai lentă decît transferul de sarcină.

Unii cercetători [1, 5] au arătat că mecanismul în care intervine ad-atomul survine la electrocristalizarea metalelor din soluții apoase la supratensiuni mici.

Ulterior, teoria electrocristalizării metalelor, în condiţii potenţiostatice, a fost dezvoltată în lucrările lui Vetter şi Bachmann [7, 8].

Metodele de studiere a electrocristalizării metalelor din soluţii apoase sînt prezentate pe larg într-o serie de lucrări recente [3—6]. Pentru electrocristalizarea metalelor din medii de săruri topite se preconizează atît metode în curent continuu, pentru procese lente, cît şi metode de relaxare, pentru procese rapide.

Modelul simplu de înregistrare a curbelor supratensiune (η) — timp (t) în săruri topite, unde reacţiile de electrod sînt de regulă rapide, implică determinarea supratensiunilor mai mici de 10—50 ori, în timpi mai rapizi de circa 1000 de ori, decît valorile constatate în studiul electrodepunerii din soluţii apoase.

Supratensiunile observate în reacţiile de la electrozi în săruri topite sînt mici (sau neglijabile), datorită valorilor foarte mari ale curentului de schimb pentru aceste sisteme.

Densitatea curentului de schimb (i_0)

Din tabela 1 se poate vedea că valorile densităţii curentului de schimb (i_0) sînt deosebit de mari pentru cele trei sisteme date, deşi coeficientul de difuziune (D) are valori apropiate de cele obţinute din soluţii apoase [17].

Variaţia supratensiunii în timp

Curbele supratensiune — timp ($\eta - t$) sînt destul de sensibile pentru a marca o treaptă de difuziune superficială lentă.

Ad-atomii acţionează ca intermediari în procesul fundamental de depunere sau dizolvare, care decurge pe o suprafaţă metalică.

Pentru valori mici ale supratensiunii este valabilă ecuaţia următoare:

$$-\eta\,(t) = \frac{RT}{F}\cdot\frac{i}{i_0} + \frac{RT}{zF}\,\frac{\left[C^{ad}_{(\eta,\,t)} - C^{ad}_0\right]}{C^{ad}_0} \qquad (1)$$

Tabela 1

Nr. crt.	Reacţia de electrod	Solventul	Temp, °C	Ci.10^5 moli/cm³	D. 10^5, cm²/s	i,° A/cm² *
1	$Pt \rightleftarrows Pt^{2+}$	LiCl-KCl	450	11	91	0,14
				30,2	57	0,26
2	$Ni \rightleftarrows Ni^{2+}$	NaCl-KCl	710	0,69	1,6	0,95
				9,67	2,57	3,62
3	$Pb \rightleftarrows Pb^{2+}$	NaCl-KCl	720	0,26	79	2,5
				32	3,1	5,3

* În soluţii apoase $i_0 \approx 10^{-3}$ A/cm² pentru metale normale (Pb, Sn, Hg, Tl, Cd, Ag), $i_0 \approx 10^{-3}$—10^{-8} A/cm² pentru metale **intermediare** (Cu, Zn, Bi, Sb,) şi $i_0 \approx 10^{-5}$—10^{-8} A/cm² pentru metale **grele** (Fe, Co, Ni, metale de tranziţie şi cele nobile) [27].

unde:

η este supratensiunea;
t — timpul;
R — constanta generală a gazelor;
T — temperatura absolută, °K;
F — constanta lui Faraday;
i — densitatea de curent;
i_0 — densitatea curentului de schimb;
$C^{ad}_{(\eta,\,t)}$ — concentraţia ad-atomilor pentru orice valoare a supratensiunii şi a timpului, moli/cm²;
C^{ad}_0 — concentraţia ad-atomilor la potenţialul de echilibru, moli/cm².

Viteza de variaţie a concentraţiei ad-atomilor, în orice punct de pe suprafaţă, este dată de diferenţa dintre viteza cu care sosesc ad-atomii pe suprafaţă prin descărcare şi viteza cu care aceştia difuzează:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{i}{zF} - v \qquad (2)$$

unde v este viteza de difuziune superficială, moli/s. cm².

Viteza de difuziune superficială este proporţională cu suprasaturarea în ad-atomi:

$$v = v_0\,\frac{\left[C^{ad}_{(\eta,\,t)} - C^{ad}_0\right]}{C^{ad}_0} \qquad (3)$$

unde v_0 este constanta vitezei de difuziune superficială, moli/s. cm².

Dacă se introduce ecuaţia (3) în ecuaţia (2) şi se rezolvă ecuaţia pentru condiţia $C^{ad}_{(\eta,\,t)} = C^{ad}_0$, la $t = 0$, şi rezultatul obţinut se introduce în ecuaţia (1), se obţine ecuaţia (4);

$$-\eta\,(t) = \frac{RT}{F}\cdot\frac{i}{i_0} + \frac{RT}{(zF)^2}\cdot\frac{i}{v_0}\left[1 - \exp\left(-\frac{v_0}{C^{ad}_0}\cdot t\right)\right] \qquad (4)$$

care reprezintă ecuaţia generală a curbelor $\eta - t$, pentru valori mici ale supratensiunii.

Pentru valori mici ale lui t, termenul exponenţial din ecuaţia (4) poate fi dezvoltat, dînd în final:

$$-\eta\,(t) = \frac{RT}{F}\cdot\frac{i}{i_0} + \frac{RT}{(zF)^2}\cdot\frac{i}{C^{ad}_0}\cdot t \qquad (5)$$

sau prin diferenţiere se obţine:

$$-\frac{d\eta}{dt} = \frac{RT}{(zF)^2}\cdot\frac{i}{C^{ad}_0} \qquad (6)$$

Din ecuaţia (6) se poate determina C^{ad}_0 din porţiunea liniară a curbei $\eta - t$ pentru valori mici ale lui t. (Pentru sărurile topite este necesar a se studia valoarea supratensiunii la valori mai mici decît 1 μs, şi anume chiar ns (nanosecunde) ale timpului [13, 17, 18]).

Influenţa coeficientului de difuziune, a parcursului liber mijlociu şi a timpului de menţinere pe suprafaţă a ad-atomilor asupra vitezei de electrocristalizare

Cînd densitatea de curent se măreşte, iar coeficientul de difuziune superficială a ad-atomilor este mai mic, concentraţia ad-atomilor creşte [23].

a. Expresia care dă coeficientul de difuziune a ad-atomilor are următoarea formă:

$$D_{ad} = d^2 \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \tag{7}$$

în care:

d este constanta reţelei metalului;
ν — frecvenţa de vibraţie a ad-atomilor;
E_D — energia de activare a difuziunii superficiale.

Ca regulă generală, D_{ad} are valori ridicate pentru metalele cu punct de topire scăzut, şi are valori mici pentru metale cu punct de topire ridicat (de exemplu: Cu, Ni, Fe).

Coeficientul de difuziune a ad-atomilor (D_{ad}) este mai mic decît valoarea sa în electrolit, deoarece difuziunea superficială este îngreuiată printr-o puternică interacţiune a ad-atomului cu cristalul metalului.

La metalele „normale", cu punct de topire scăzut, ca, de exemplu: Tl, Sn, frecvenţa de vibraţie a ad-atomilor este foarte mare, de ordinul a $10^{13} \cdot s^{-1}$.

b. O altă mărime care intervine este aşa-numitul parcurs liber mijlociu (λ_{ad}) al unui ad-atom pe suprafaţă, care, după Vermilyea [24], este dat de următoarea expresie:

$$\lambda_{ad} = \sqrt{D_{ad} \cdot \tau_{ad}} \tag{8}$$

unde τ_{ad} este durata medie de viaţă a ad-atomului sau timpul de menţinere pe suprafaţă a acestuia.

c. De regulă,

$$\tau_{ad} = f\ (v,\ \alpha,\ \eta,\ \Delta G) \tag{9}$$

în care:

α este coeficientul de transfer de sarcină;
ΔG — energia de activare a procesului respectiv.

Pentru un proces de forma:

$$Me^{+z}\ solv + (1-\gamma)\ ze \underset{i_a}{\overset{i_c}{\rightleftharpoons}} Me_{ad}^{+\gamma z} + solv \tag{10}$$

$$\left(\text{respectiv: } Me_{ad}^{\gamma z} + \gamma e \rightleftarrows Me\right) \tag{10'}$$

τ_{ad} depinde de viteza proceselor parţiale potrivit ecuaţiei (10).

În acest caz, pentru calcularea timpului de menţinere pe suprafaţă a ad-atomului este valabilă ecuaţia:

$$\tau_{ad} = \frac{z \cdot F \cdot C_0^{ad}}{i_0} \exp\left(-\frac{\alpha' zF}{RT} \cdot \eta\right) \tag{11}$$

unde:

C_0^{ad} este concentraţia ad-atomilor la echilibru;
i_0 — densitatea curentului de schimb la echilibru;
α' — coeficientul efectiv de transfer de sarcină;
η — supratensiunea.

Deoarece, în cazul electroliţilor topiţi, densitatea curentului de schimb are valori foarte mari, iar supratensiunea are valori mici (sau neglijabile), τ_{ad} este mult mai mic decît în soluţii apoase şi, prin urmare, λ_{ad} va avea valori mult mai mici în topituri şi, în consecinţă, ad-atomul se va încorpora rapid în reţeaua cristalină. Acest fapt pare a fi confirmat de cercetările autorului în cazul electrocristalizării staniului, din medii de cloruri topite, la 325°C, cînd rezultă o viteză foarte mare de depunere (~300 A/dm²) [16].

Concentraţia ad-atomilor trebuie privită ca fiind o funcţie de loc şi de timp, $C^{ad} = f(x,\ t)$ [7], iar supratensiunea totală (η_t) ca fiind, în general, în funcţie de următorii factori [7, 10].

$$\eta_t = f\ (\eta_{tr},\ \eta_d,\ \eta_{cr},\ \eta_r) \tag{12}$$

în care:

η_{tr} este supratensiunea de transfer;
η_d — supratensiunea de difuziune (conc.);
η_{cr} — supratensiunea de cristalizare;
η_r — supratensiunea de reacţie (neglijabilă, presupunînd că nu au loc şi reacţii chimice).

Reacţia de transfer de sarcină are loc rapid şi, deci, nu poate constitui stadiul lent al procesului, iar la temperaturi mari, datorită difuziunei şi convecţiei polarizaţia de concentraţie (difuziune) are valori mici.

După Vetter şi Bachmann [8], pentru condiţii qvasi-ideale, supratensiunea de cristalizare este dată de formula:

$$\eta_{cr} = \varepsilon - \varepsilon_{rev}^0 = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_s}{a_s^0} \tag{13}$$

unde:

ε este potenţialul de electrod;
ε_{rev}^0 — potenţialul de electrod reversibil, la echilibru;
a_s — activitatea superficială a ionilor metalici;
a_s^0 — activitatea superficială, la echilibru, a fazei metalice, care de această dată nu mai este luată arbitrar egală cu unitatea.

Aceşti autori exprimă potenţialul de echilibru sub forma:

$$\varepsilon_{rev}^0 = \varepsilon_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_s^0} \tag{14}$$

în care:

$a_{Me^{z+}}$ reprezintă activitatea ionilor metalici în interiorul electrolitului.

În acest fel, supratensiunea de cristalizare este legată, printre altele, şi de „activitatea fazei metalice", care în acest caz poate să ia asemenea valori, încît să aibă drept consecinţă micşorarea polarizaţiei totale. Prin urmare, potrivit acestor consideraţii, $a_s^0 \neq 1$.

Variaţia supratensiunii cu densitatea de curent

În stare staţionară, în multe procese de electrod care au loc în săruri topite, supratensiunea observată este controlată numai de transferul de masă în electrolit [19, 20], deoarece reacţiile de transfer de sarcină sînt mult mai rapide la temperaturi ridicate, decît cele care au loc în soluţii apoase [18], în timp ce coeficienţii de difuziune şi viscozităţile au valori comparabile cu cele determinate în soluţii apoase [21, 22].

Dacă densitatea curentului de schimb este foarte mare, supratensiunea în stare staţionară va fi cauzată numai de polarizaţia de concentraţie (difuziune):

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_s}{C_i} \tag{15}$$

sau:

$$C_s = C_i\ exp\left(\frac{zF}{RT} \cdot \eta\right) \tag{16}$$

unde:

C_i este concentrația, în interiorul soluției, a ionului care se reduce;

C_s — concentrația, la suprafața electrodului, a ionului care se reduce.

La supratensiuni mici rezultă:

$$C_s \cong C_i \left(1 + \frac{zF}{RT} \cdot \eta_i\right) \tag{17}$$

Ținînd cont de ecuația fundamentală pentru densitatea de curent controlată de difuziune, care la un electrod planar, în condițiile unei difuziuni liniare, este:

$$i = zFD \left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} \tag{18}$$

unde:

D este coeficientul de difuziune al ionului care se reduce, cm^2/s;

x — distanța de la suprafața electrodului,

atunci presupunînd un gradient de concentrație aproximativ liniar, de o grosime finită (δ), densitatea de curent devine:

$$i = zFD \frac{C_i - C_s}{\delta} \tag{19}$$

Înlocuind valoarea lui C_s din ecuația (17) în ecuația (19) se obține pentru densitatea de curent următoarea expresie:

$$i = -\frac{(zF)^2}{RT} \cdot \frac{D \cdot C_i}{\delta} \cdot \eta_i \tag{20}$$

Această ecuație dă curbele liniare $i - \eta_i$, în stare staționară, la supratensiuni mici, cu panta proporțională cu concentrația. La descărcarea cationilor din săruri topite, grosimea stratului de difuziune, va fi determinată atît de difuziune, cît și de convecție în stare staționară, din cauză că la temperatură ridicată un gradient de concentrație poate fi menținut numai un timp foarte scurt înainte de a interveni convecția [21].

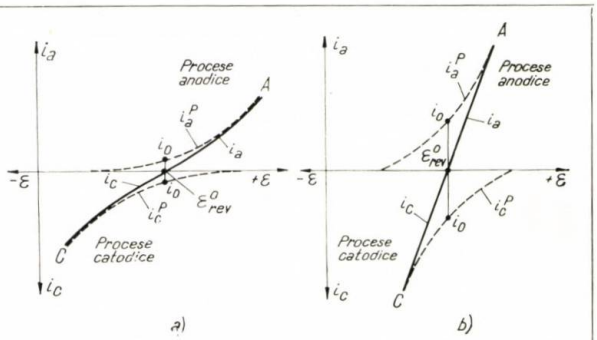


Fig. 1. Comportarea electrodului Me $\underset{i_c}{\overset{i_a}{\rightleftharpoons}}$ Me^{z+} la valori mici ale densității de curent, în soluții apoase (*a*) și în topituri (*b*).

$A\varepsilon^0_{rev}$ — curba-sumă a procesului anodic care decurge cu o viteză:

$$i_a = i_a^p - i_c^p \tag{21}$$

(la polarizații anodice mari $i_a^p \gg i_c^p$)

$\varepsilon^\circ_{rev}\, C$ — curba-sumă a procesului catodic care decurge cu o viteză:

$$i_c = i_c^p - i_a^p \tag{22}$$

(la polarizații catodice mari $i_c^p \gg i_a^p$)

Studiu comparativ privind curbele de polarizare $i - \eta_i$ în soluții apoase și în medii de topituri

Deoarece în topituri curentul de schimb (i_0) are valori foarte ridicate, iar supratensiunea este relativ mică, se poate da o schemă simplificată a unor procese de electrod, de tipul Me $\underset{i_c}{\overset{i_a}{\rightleftharpoons}}$ Me^{z+}, prin comparație în medii apoase (fig. 1a) și în medii de topituri (fig. 1 b).

Se notează cu:

i_a, i_c — densitatea de curent anodică, respectiv catodică;

i_a^p, i_c^p — densitatea de curent anodică parțială, respectiv catodică parțială;

i_0 — densitatea curentului de schimb;

η_{ia}, η_{ic} — polarizația (supratensiunea) anodică, respectiv catodică.

Din compararea diagramelor redate în figura 1 a și b, rezultă următoarele:

Tabela 2

Mărimea	Soluții apoase	Medii de topituri
i_0, A/cm^2	mică	foarte mare
η_i, V	mare	foarte mică
$di/d\eta_i$, A/V	mică	mare

În ambele cazuri, la polarizații mici se observă o dependență liniară între i și η_i, ceea ce verifică ecuația (20).

La polarizații egale cu zero ($\eta_i = 0$), potențialul devine egal cu potențialul de echilibru ($\varepsilon = \varepsilon^0_{rev}$.) În aceste condiții, pentru ambele cazuri, se poate scrie:

$$i_a^p = i_c^p = i_0 \tag{23}$$

aceasta înseamnă că în sistem se stabilește un echilibru dinamic. Cu cît i_0 este mai mare, cu atît mai rapid se stabilește pe electrod potențialul de echilibru ε^0_{rev} [25, 26]. Dependența liniară dintre curent și polarizație a fost verificată de autor în cazul electrocristalizării staniului cu anod insolubil (grafit) și solubil (staniu), pe suport din fier, cupru și alamă din mediu de cloruri, la temperatura de 300 și, respectiv 325°C [16]. Procesul catodic decurge cu o viteză foarte mare, iar tensiunile la borne, care au totuși valori scăzute, pot fi privite ca niște „căderi ohmice de tensiune". Astfel, din figura 2 *b* rezultă că la o densitate catodică relativ mare, de 50 A/dm^2, U_b = 0,39—0,40 V, iar la o densitate catodică de curent de 100 A/dm^2 U_b = 0,70 V; tensiunile la borne fiind de valoare destul de redusă, nu exclud prezența unor fenomene de depolarizare (cazul redat în fig. 2 *a*).

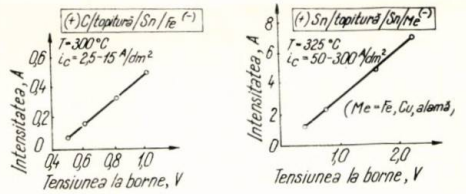


Fig. 2. Variația tensiunii la borne cu intensitatea curentului de electroliză.

ic — densitatea de curent catodică, A/dm².
T — temperatura de lucru, °C.
Topitura: $SnCl_2$ — 80% gr.
KCl — 15% gr.
$ZnCl_2$ — 5% gr.

În concluzie, rezumînd cele expuse se pot spune următoarele:

1. Procesele de electrocristalizare a metalelor din medii topite implică trei trepte distincte: *a)* transferul de masă *b)* transferul de sarcină și *c)* dufuziunea superficială.

2. În expresia care dă supratensiunea (ecuațiile 4 și 5) intervine un al doilea membru, care ține seamă de concentrația superficială a ad-atomilor (C_0^{ad}).

3. Au fost introduși noi parametri, cum sînt:

— coeficientul de difuziune superficială a ad-atomilor (D_{ad});

— parcursul liber mijlociu (λ_{ad});

— timpul de menținere pe suprafață a ad-atomilor (τ_{ad}), care în medii topite au valori mult mai mici decît valorile corespunzătoare în soluții apoase. Acest fapt explică viteza de electrocristalizare mult mai mare în medii topite, cînd ad-atomul este rapid captat în rețeaua cristalină, fapt verificat și în [16].

4. Supratensiunea este prezentată ca fiind o sumă a mai multor termeni, dintre care supratensiunea de cristalizare, exprimată la rîndul ei în funcție de activitatea superficială a fazei metalice, are un rol important.

5. Din diagramele prezentate în figurile 1 *a* și 1 *b* și din tabelele 1 și 2 în cazul mediilor topite, în comparație cu valorile corespunzătoare pentru soluții apoase, rezultă următoarele:

— curenții de schimb (i_0) au valori ridicate;

— supratensiunea (η) este mică;

— pantele $di/d\eta$ au valori mari.

Bibliografie

1. Mehl, W., și Bockris, J. O'M. În: J. Chem. Phys. **27**, 1957, p. 818; În: Can. J. Chem. 37, 1959, p. 190.
2. Despic, A. R., și Bockris, J. O'M. În: J. Chem. Phys. **32**, 1960, p. 389.
3. Bockris, J. O'M., și Damjanovic, A. În: „Modern Aspects of Electrochemistry, **3**, Ed. Bockris J. O'M. și Conway B. E., Butterworths, London 1964, p. 224.
4. Fleischmann, M., și Thirsk, H. R. Adv. în Electrochemistry and Electrochemical Engineering, **3**, Ed. P. Delahay Intersci. Publ., New York, London, Sydney, 1963, p. 123.
5. Gerischer, H. În: Z. Elektrochem. **62**, 1958, p. 256; În: Proceedings of „Surface 66", Forster-Verlag, Zürich, 1967, p. 11.
6. Bockris, J. O'M. Razumney, Fundamental Aspects of Electrocrystallization, Plenum Press, New York, 1967.
7. Bachmann, J., și Vetter, K. J., În: Electrochim. Acta **11**, 1966, p. 1279.
8. Vetter, K. J., și Bachmann, J. În: Z. Physik. Chem. (N.F.) **53**,, 1967, p. 9.
9. Fleischmann, M., și Harrison, J. A., În: Electrochim. Acta **11**, 1966, p. 749.
10. Fischer, H., În: Angew. Chem. **3**, 1969, p. 101.
11. Conway, B. E., și Bockris, J. O'M. În: Proc. Roy. Soc. **A248**, 1958, p. 394.
12. Răducanu, I. C., Rev., Chim. (sub tipar).
13. Reddy, Th. B. În: J. Electrochem. Soc. **113**, 1966, p. 117.
14. Hamilton, D. R., În: Electrochim. Acta **8**, 1963, p. 731.
15. Temkin, D. E., În: Doklad Akad. Nauk. S.S.S.R. **132**, 1960, p. 1307.
16. Răducanu, I. C., În: Rev. Chim **21**, 1970, p. 349, 545.
17. Graves, A. D., Hills, G. J., și Inman, D., in Adv. in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, **4**, Ed. P. Delahay, Intersci. Publ. New York, London Sydney 1966, p. 117.
18. Inman, D., Bockris, J. O'M. și Blomgren E., În: J. Electroanal. Chem. **2**, 1961, p. 506.
19. Drossbach, P., Z. În: Elektrochem. **56**, 1952, p. 23, 31; **58**, 1954, p. 66, 95.
20. Piontelli, R., Montarelli, R., În: J. Chem. Phys. **22**, 1954, p. 64; **23**, 1955, p. 1358.
21. Laitinen, H. A., și Fergusen, W. S. În: Analyt. Chem. **29**, 1957, p. 4.
22. Senderoff, S., Mellors, G. W., și Reinhart, W. J. În: J. Electrochem. Soc. **112**, 1965, p. 840.
23. Fischer, H., În: Electrochim. Acta **2**, 1960, p. 50.
24. Vermilyea, D. A., În: J. Chem. Phys. **27**, 1957, p. 814.
25. Vetter, K. J. Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag Berlin, 1961.
26. Vielstich, W. Brennstoffellemente, Verlag-Chemie, Weinheim 1965.
27. Vermilyea, D. A. În: [4], p. 222.

Soo Attila şi Grünwald, E.

STUDIUL ELECTROCHIMIC AL UNOR ELECTROLIŢI DE NICHELARE LUCIOASĂ

Problema obţinerii direct din baie a depunerilor de nichel lucioase reprezintă una dintre cele mai importante şi actuale probleme în galvanotehnica modernă. Cu toate că un mare număr de lucrări tratează această problemă, în prezent nu se poate considera că ea este complet rezolvată.

În general, neajunsul adaosurilor pentru luciu care conţin sulf — şi majoritatea adaosurilor pentru luciu întrebuinţate conţin sulf — îl constituie apariţia în depuneri a unor tensiuni interne mari, ceea ce duce la formarea unor pori, fisuri latente în acoperire, şi deci la micşorarea rezistenţei la coroziune a depunerilor de nichel, iar, în unele cazuri, chiar la desprinderea lor.

Cercetările au arătat că înrăutăţirea proprietăţilor mecanice ale acoperirilor sînt determinate de acumularea produselor de descompunere a adaosurilor organice pentru luciu introduse şi de includerea sulfului în depunerile de nichel, probabil cu formarea de sulfuri.

Partea experimentală

La majoritatea electroliţilor de nichelare lucioasă se întrebuinţează adaosuri pentru luciu brevetate, cu compoziţii complicate şi foarte scumpe. Scopul cercetărilor efectuate de autori a fost studierea proprietăţilor electrochimice ale unor electroliţi de nichelare lucioasă, folosind adaosuri pentru luciu indigene [1, 2, 3]. Aceşti electroliţi au dat rezultate foarte bune în practica industrială, după perfecţionarea lor în laborator şi fază semiindustrială.

Aceste adaosuri pentru luciu, pe lîngă asigurarea unui luciu puternic pe suprafeţe nelustruite şi luciu oglindă pe suprafeţe lustruite, sînt stabile în timp şi mai puţin sensibile faţă de impurităţile metalice ocazionale.

Compoziţia de bază a electrolitului care asigură rezultatele cele mai bune în practică şi care a fost întrebuinţat în cursul experimentărilor este următoarea:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	350 g/l
NaCl	25 g/l
H_3BO_3	35 g/l
Zaharină sodică	4 g/l
Furfurol	0,8 ml/l
Laurilsulfat de sodiu	0,2 g/l
Temperatura	55—60°C
Valoarea *p*H	4,5—5,0

La temperatura camerei, depuneri lucioase oglindă se obţin la 1,0—2,0 A/dm^2. La temperaturi mai ridicate, între 55 şi 60°C, domeniul densităţilor de curent se măreşte considerabil şi ajunge chiar la 4 A/dm^2. Dacă în timpul electrolizei se aplică o agitare lentă a electrolitului, densitatea de curent poate atinge valoarea de 5—6 A/dm^2. Din datele experimentărilor privind determinarea randamentului de curent în funcţie de densitatea curentului, a temperaturii, determinarea capacităţii de dispersie etc. [3], s-a constatat că acest electrolit se situează printre electroliţii moderni cu randament mare.

După cum se ştie, potenţialul de descărcare a metalului, respectiv a nichelului care se depune, depinde în mare măsură de natura şi concentraţia ionilor prezenţi în electrolit şi, în special, în stratul din jurul catodului.

Acelaşi fenomen se observă o dată cu schimbarea concentraţiei de sulfat de nichel în electrolit. Adaosurile pentru luciu deplasează valorile polarizării catodice spre valori mai electronegative.

Polarizarea catodică exercită o influenţă apreciabilă asupra structurii depozitului electrolitic şi asupra uniformităţii distribuirii metalului pe suprafaţa catodică. Din acest punct de vedere, deseori este necesar să se mărească, pe cît posibil, polarizarea catodică, aşa cum se măreşte în prezenţa acestor adaosuri pentru luciu, obţinîndu-se depuneri uniforme, microcristaline şi lucioase. Datorită faptului că aproape toate substanţele pentru formarea luciului au un efect important asupra potenţialului catodic în timpul depunerii de nichel, mărind acest potenţial, depunerea nichelului, prin efectul de frînare în prezenţa adaosurilor de luciu, se îngreuiază. Acest fapt necesită o tensiune mai ridicată pentru ca nichelul să se depună la densitatea de curent respectivă. Zaharina influenţează mai puţin potenţialul catodic. Adaosurile pentru luciu secundare, cum este în cazul nostru furfurolul, măresc mult potenţialul catodic cu creşterea concentraţiei. Furfurolul, ca şi celelalte adaosuri secundare, formează depuneri lucicase oglindă într-un interval foarte restrîns. În schimb formează depuneri pulverulente cu exfolieri la concentraţii, în care potenţialul catodic creşte cu mai mult de 30—50 mV.

Din punct de vedere practic, furfurolul, o substanţă foarte activă pentru formarea luciului, numai în condiţii bine determinate asigură depuneri ireproşabile, cu luciu intens, deoarece reduce mult aderenţa

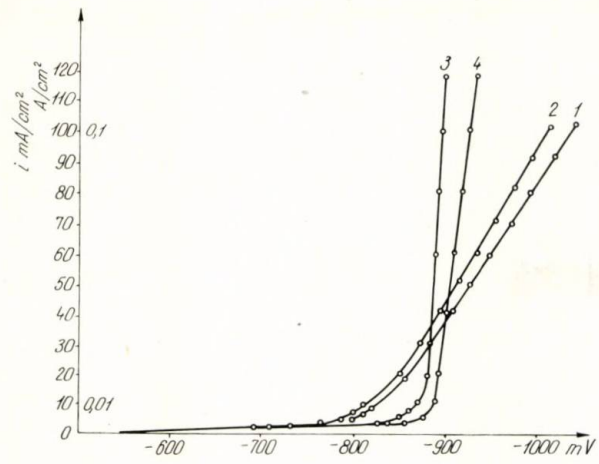


Fig. 1. Polarizarea catodică (supratensiunea hidrogenului pe electrod de nichel) în electroliți de nichelare, în prezența adaosurilor pentru luciu (electrolit I).

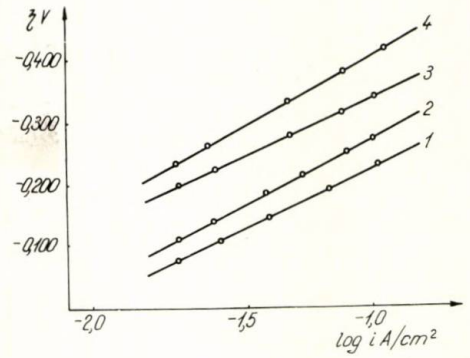


Fig. 4. Variația supratensiunii de hidrogen în funcție de logaritmul densității de curent pe electrod de nichel (electrolit II).

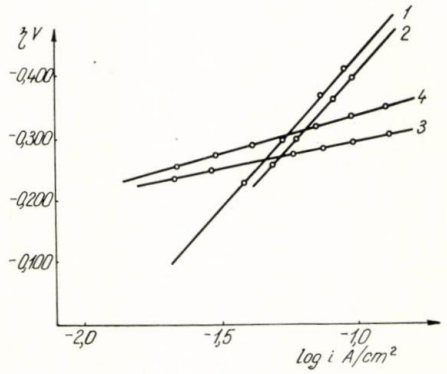


Fig. 2. Variația supratensiunii de hidrogen în funcție de logaritmul densității de curent pe electrod de nichel (electrolit I).

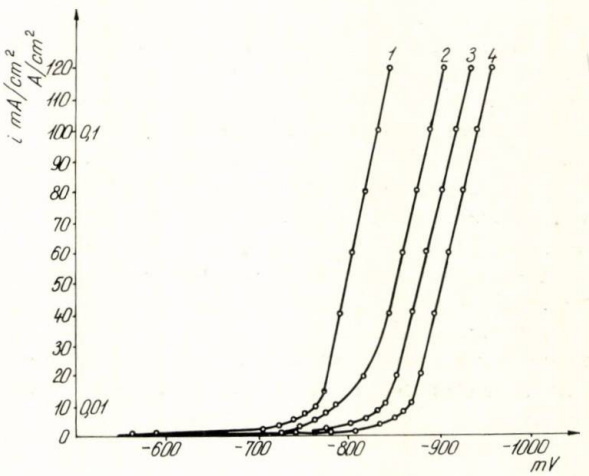


Fig. 5. Polarizarea catodică (supratensiunea hidrogenului pe electrod de nichel) în electroliți de nichelare, în prezența adaosurilor pentru luciu (electrolit III.I).

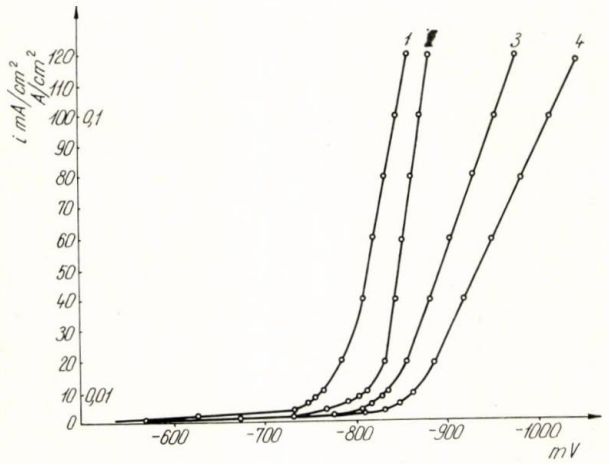


Fig. 3. Polarizarea catodică (supratensiunea hidrogenului pe electrod de nichel) în electroliți de nichelare, în prezența adaosurilor pentru luciu (electrolit II).

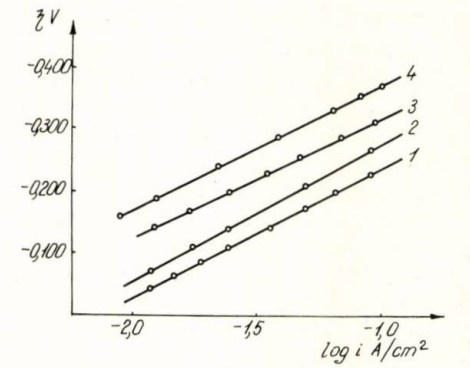


Fig. 6. Variația supratensiunii de hidrogen în funcție de logaritmul densității de curent pe electrod de nichel (electrolit III).

În figurile 1—6 notațiile reprezintă următoarele:
1 — electrolit de bază; *2* — electrolit de bază + 4 g/l zaharină sodică; *3* — electrolit de bază + 4 g/l zaharină sodică + 0,4 ml/l furfurol; *4* — electrolit de bază + 4 g/l zaharină + 0,8 ml/l furfurol.

straturilor depuse prin adsorbţia lui pe suprafaţa materialului de bază, dacă se depăşeşte concentraţia maximă admisă. Aşa, de pildă, în cantitate de 0,94 g/l reduce mult aderenţa straturilor de nichel depuse pe oţel, fără însă să deranjeze aderenţa unui strat de cupru obţinut dintr-un electrolit de cupru cianuric [4].

Pentru studierea polarizării catodice în funcţie de concentraţia sulfatului de nichel şi a adaosurilor pentru luciu în electrolit, s-au preparat trei tipuri de electroliţi de tipul lui Watts. S-a determinat polarizarea catodică a electrolitului de bază, apoi a electrolitului de bază cu 4 g/l zaharină sodică şi, în fine, cu 0,4, respectiv 0,8 ml/l furfurol. Compoziţia electroliţilor de bază a fost următoarea în cele trei serii de măsurători:

I. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	200 g/l
NaCl	20 g/l
H_3BO_3	30 g/l
II. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	250 g/l
NaCl	20 g/l
H_3BO_3	30 g/l
III. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	300 g/l
NaCl	20 g/l
H_3BO_3	30 g/l
Temperatura electroliţilor	55°C
*p*H	5,0

Variaţia polarizării catodice la aceste trei tipuri de electroliţi este reprezentată în figurile 1—6.

Din rezultatele obţinute se poate constata, faptul că mărirea concentraţiei de sulfat de nichel în electrolit deplasează potenţialul de repaos al catodului (fără curent) spre valori mai electronegative, ceea ce măreşte într-o oarecare măsură polarizaţia. De asemenea, prezenţa adaosurilor pentru luciu deplasează potenţialul de repaos spre valori şi mai electronegative. Aceste fenomene se datoresc polarizării de concentraţie mai scăzute, în prezenţa concentraţiei mai mari a ionilor de nichel din soluţie, micşorării polarizării hidrogenului depus sau degajat concomitent cu ionii de Ni^{2+}, respectiv efectului de mărire a polarizării datorită adaosurilor pentru luciu.

Luîndu-se în considerare efectul compoziţiei soluţiilor, polarizarea este cu atît mai mică cu cît concentraţia ionilor de nichel este mai mare şi aciditatea mai scăzută (pH = 3,5).

Prin introducerea în cantităţi de maximum 0,2 g/l în electrolitul nr. III, conţinînd şi zaharină sodică în cantitate de 4 g/l, o substanţă complexă: Co/ec$(Py)_2$/Cl, [5], aderenţa stratului de nichel pe oţel creşte, iar luciul depunerilor se intensifică numai în prezenţa furfurolului sau a altor adaosuri secundare de luciu. Substanţa complexă singură nu are un efect prea puternic asupra formării luciului. Curbele de polarizare arată faptul că substanţa complexă deplasează potenţialul catodic spre valori mai electronegative numai într-o măsură foarte mică (fig. 7).

Introducînd în electrolitul de nichelare de tipul lui Watts acid glicero-boric în loc de acid boric, se obţine un electrolit care furnizează acoperiri semilucioase cu tensiuni interne neglijabile. Adăugînd acestui electrolit de bază zaharină şi furfurol, depunerile obţinute au un luciu oglindă, iar plasticitatea depozitului este satisfăcătoare pînă la o grosime de 10 μm.

Agenţii de luciu, ca zaharina şi furfurolul, şi în acest electrolit deplasează potenţialul catodic spre

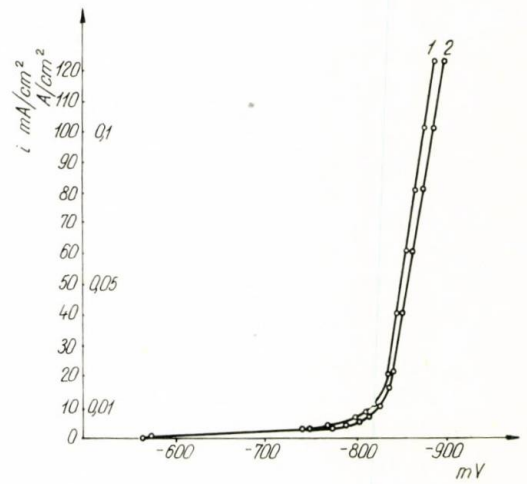


Fig. 7. Polarizarea catodică a electrolitului de nichelare nr. III, în prezenţa complexului Co/ec $(Py)_2$/Cl, în cantitate de 0,1 g/l:

1 — electrolit nr. III + 4 g/l zaharină sodică; *2* — electrolit nr. III + 4 g/l zaharină sodică + 0,1 g/l substanţă complexă.

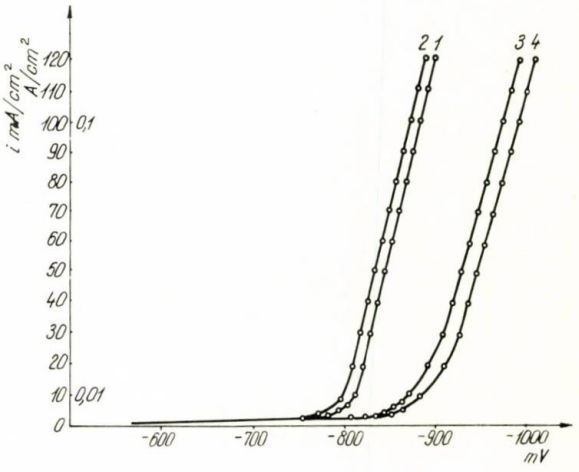


Fig. 8. Influenţa adaosurilor de luciu asupra polarizării catodice a electrolitului de nichelare (IV) conţinînd: 300 g/l $NiSO_4.7H_2O$; 20 g/l NaCl; 35 g/l H_3BO_3 + 70 g/l glicerină; 10 g/l $MgSO_4 \cdot 7H_2O$;

1 — electrolit de bază; *2* — electrolit de bază + 4 g/l zaharină sodică; *3* — electrolit de bază + 4 g/l zaharină sodică + 0,4 ml/l furfurol; *4* — electrolit de bază + 4 g/l zaharină sodică + 0,8 ml/l furfurol.

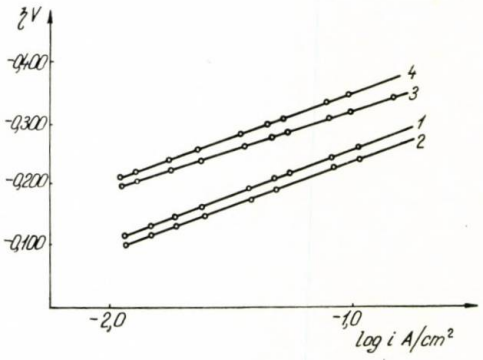


Fig. 9. Variaţia supratensiunii de hidrogen în funcţie de logaritmul densităţii de curent pe electrod de nichel în cazul electrolitului de nichelare nr. IV.

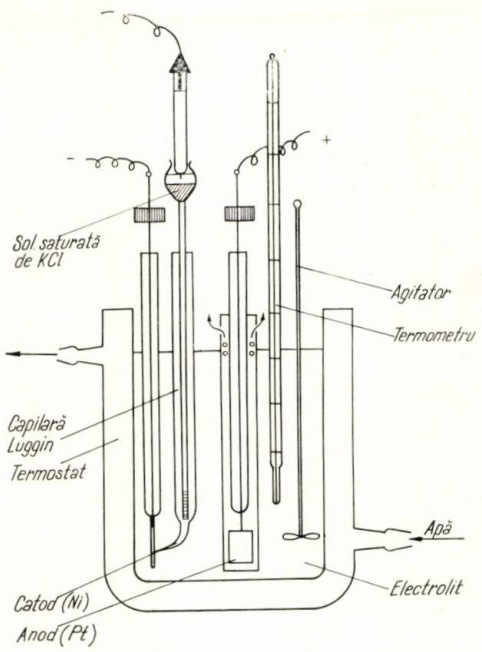


Fig. 10. Vasul de electroliză pentru măsurarea polarizării catodice.

valori electronegative, cu circa 60 mV, aşa cum se poate vedea din figurile 8 şi 9.

Relaţia între supratensiunea hidrogenului şi a densităţii de curent ($\eta_i = f.\ \log i$) le-a permis autorilor ca pe baza legii lui Tafel să fie calculate constantele respective „*a*" şi „*b*" (tabela 1).

Conform teoriei lui Tafel, valoarea „*b*" la temperatura camerei este egală cu:

$$b = \frac{d\eta_i}{d\log i} = 2{,}33\frac{R\ T}{2\ F} = 0{,}029.$$

Această valoare diferă mult de valorile determinate practic din literatură. După datele lui E r d e y - G r ú z şi V o l m e r [6], rezultă pentru „*b*" valoarea de 0,116.

Valoarea constantei „*b*" pentru nichel este egală cu 0,113 [7, 8] sau, din altă sursă [9, 10], variază între 0,11 şi 0,12.

Valoarea medie a constantei „*a*", rezultată din tabela 1, este egală cu 0,545, valoare care se poate compara cu cea determinată de Erdey-Grüz şi care este de 0,55.

Constantele lui Tafel în cazul electroliţilor II, III, şi IV sînt mai mari ($b_{medie} = 1{,}273$) decît datele din literatură. În cazul electrolitului I, valorile calculate diferă datorită concentraţiei mai reduse de sulfat de nichel, deoarece polarizarea de concentraţie în acest caz este cea mai ridicată. Dar şi în asemenea împrejurări, în prezenţa adaosurilor pentru luciu, constantele tind spre valorile normale.

Măsurătorile experimentale pentru determinarea polarizării catodice a electroliţilor de nichelare s-au efectuat într-un vas avînd pereţii dubli şi care s-a încălzit cu ajutorul apei încălzite într-un ultratermostat. Vasul conţinea soluţia băii galvanice. Potenţialele s-au măsurat în raport cu electrodul de calomel saturat (ECS). Ca electrod auxiliar (anod) s-a folosit platină lucioasă cu o suprafaţă de 1 cm^2. În toate măsurătorile, electroliza s-a efectuat izoterm şi în regim constant de agitare, iar spaţiul anodic din jurul electrodului a fost separat de cel catodic prin intermediul unui tub de sticlă, concentric cu anodul [11]. Contactul electrolitic dintre electrodul studiat şi electrodul de referinţă ECS a fost asigurat printr-o capilară Luggin. Catodul studiat a fost confecţionat din nichel metalic c.p. tip Merck, cu o suprafaţă de 1 cm^2.

Substanţele folosite la prepararea electroliţilor au fost de o puritate p.a., iar ca solvent a fost folosită apa de conductibilitate.

În cazul polarizării catodice a nichelului, pe suprafaţa acestuia se formează hidrogen, iar pe electrodul de platină se degajă oxigen. Prin separarea spaţiului anodic de cel catodic se exclude dizolvarea catodică posibilă a oxigenului, pe de o parte, iar pe de altă parte se evită dizolvarea anodică a hidrogenului. Ambii influenţează supratensiunea. Această separare duce, însă, la simplificarea procesului.

Schema vasului în care au fost efectuate măsurătorile este redată în figura 10. Schema de conectare a fost realizată după K a l o u s e k [12].

Concluzii

1. După cum reiese din experienţe, concentraţia minimă de sulfat de nichel care permite obţinerea unor depozite de calitate din punct de vedere practic este de 250 g/l, la o temperatură constantă de 55°C, un *p*H de 5,0 şi la o densitate de curent de 3—6 A/dm^2.

Tabela 1

Constantele Tafel	Compoziţia electrolitului															
	I				II				III				IV			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
„*a*"	0,833	0,827	0,466	0,520	0,700	0,543	0,566	0,635	0,510	0,543	0,600	0,600	0,467	0,465	0,506	0,525
„*b*"	0,339	0,339	0,063	0,086	0,150	0,16	0,155	0,16	0,150	0,16	0,140	0,15	0,106	0,106	0,097	0,10

2. Adaosurile pentru luciu (zaharina și furfurolul) deplasează potențialul catodic spre valori mai electronegative, cu 50—70 mV, ceea ce denotă o frînare importantă a procesului de electrocristalizare.

3. Substanța complexă $Co/ec(Py)_2/Cl$ ca adaos pentru luciu, într-un electrolit de tipul lui Watts (III), conținînd și zaharină sodică, deplasează potențialul de depunere numai într-o măsură foarte mică spre valori electronegative. Prezența furfurolului accentuează, însă, luciul depunerilor obținute.

4. Înlocuirea acidului boric cu acid gliceroboric în electrolitul de bază menționat înlătură tensiunile interne în depunerile de nichel, chiar și în prezența zaharinei și furfurolului. Totodată, depunerile au un luciu oglindă.

5. Valoarea medie a constantei Tafel „*a*'' fiind egală în medie cu 0,55, se poate trage concluzia, că electroliții încercați nu necesită energii mult mai mari pentru obținerea depunerilor lucioase de nichel.

6. Din valoarea constantei „*b*'' se pot trage concluzii referitoare la procesele determinante de viteză. Ele nefiind unice (mecanisme de reacții) depășește scopul prezentei lucrări.

7. În galvanotehnică, prezintă interes practic în general acele soluții care necesită un consum de energie cît mai mic, deci un cost cît mai redus. Acest lucru reiese chiar din valorile constantei „*a*'', date din relația lui Tafel.

Bibliografie

1. Grünwald, E. Brevet R. S. România, nr. 42205, 23. I. 1962
2. Grünwald, E. și Várhelyi, Cs. Brevet R. S. România, nr. 51068, 23, XI. 1967.
3. Grünwald, E. Contribuții la studiul formării depunerilor galvanice lucioase. Teză de doctorat. Universitatea București, 1970.
4. Grünwald, E. În: Industria Ușoară, nr. 2, febr. 1970.
5. Grunwald, E. și Várhelyi, Cs. În: Galvanotechnik **59**, nr. 10, 1968.
6. Erdey-Grúz, T. Cinetica proceselor de electrod (în limba maghiară) Akadémiai Kiado.
7. Bowden, P. și Rideal K. În: Proc. Roy. Soc. **120 A** 1928, p. 59.
8. Baars, E. Sitzungsber. Ges. Beförd. Naturwiss, zu Marburg. **63**, 213, 1928.
9. Temkin, M. J. În: J. Fiz. Him. **15**, 1941, p. 296; 22. 1948, p. 1081.
10. Chifu, E. și Stănescu, L. Buletinul Univ. Babeș-Bolyai — Cluj, Seria Științele Naturii, **I**, nr. 1—2, 1957, p. 185.
11. Oniciu, L. Soo, A. și Schmidt, E. Studia Universitatis Babeș — Bolyai. Series Chemia, fasc. **I**, 1969.
12. Heyrovszky, J. și Zuman, P. Introducere în practica polarografica (în limba maghiară) Akademiai Kiado, Budapesta, 1955, p. 31.

Tîrgul de toamnă din LEIPZIG

Noutatea care va domina Tîrgul de toamnă de la Leipzig:

MARELE COMPLEX AL CHIMIEI

6 200 expozanți din R.D.G. și din alte 55 de state și-au anunțat participarea la Tîrgul de toamnă din Leipzig, care va avea loc între 5 și 12 septembrie sub moto-ul „Pentru un comerț mondial deschis, pentru progresul tehnic''.

Această ediție a Tîrgului din Leipzig oferă tuturor participanților o serie de avantaje favorabile atît în privința organizării structurale pe specialități, cît și a posibilităților de prezentare. Astfel, va fi organizat pentru prima dată un mare complex destinat chimiei, care va include sectoarele de instalații, utilaje și mașini chimice, mașini pentru prelucrarea materialelor plastice.

Pe o suprafață de 30 000 m² vor fi expuse produsele oferite la export de către 800 de producători principali din 25 de țări. Prin această concentrare a ofertei de produse chimice și a tehnicii de producție respective în pavilioanele 1—6 ale tîrgului, acestea vor fi înfățișate ca o nouă dominantă a tîrgului de toamnă.

În afara secției chimice, la Tîrgul de toamnă din Leipzig vor fi prezente, cu o participare largă internațională, și următoarele sectoare:

— vehicule rutiere, în special autoutilitare, mașini și unelte pentru prelucrarea lemnului. Se va dubla suprafața rezervată mașinilor poligrafice. În pavilionul Bugra va fi prezent, pentru prima dată, și sectorul de tehnică medicală și de laborator sanitar.

De un interes deosebit se vor bucura și complexele — „Arhitectură interioară — mobilă — amenajări'', „Interscola — materiale didactice și mobilier școlar'', „Organizarea timpului liber și articole de sport''. Oferta celorlalte sectoare ale industriei bunurilor de larg consum va fi prezentată în mod tradițional în 16 pavilioane ale Tîrgului.

Industria și întreprinderile de comerț exterior din R.D.G., precum și numeroase firme de prestigiu din alte state din sectoarele construcțiilor de mașini și utilaje, electrotehnică, automatizări, mecanică fină, metalurgie și construcții, care au participat cu un program complet de exponate la Tîrgul de primăvară, vor fi prezente și la ediția de toamnă 1971, prin birouri și oficii de export și comerciale.

V. V. Jinescu

ECUAŢIE DE STARE REOLOGICĂ GENERALIZATĂ

Varietatea mare a substanţelor naturale şi sintetice utilizate în industria chimică, necesitatea dimensionării economice şi în condiţii de siguranţă a utilajului chimic impun stabilirea unor relaţii adecvate pentru calculul proceselor termomecanice şi de transfer de masă, care urmează să aibă loc în aceste utilaje. La deducerea acestor relaţii, în sistemul de ecuaţii fundamentale care descrie procesul considerat, intervine şi ecuaţia de stare reologică (sau ecuaţia constitutivă), care exprimă funcţia de răspuns a substanţei sau a corpului considerat, leagă variabilele dinamice (eforturi unitare) cu variabilele cinematice (deformaţii, viteze de deformare etc.) şi permite evaluarea eforturilor unitare sau a deformaţiilor dintr-un punct dat al unui corp, la un moment dat, dacă se cunosc parametrii acţiunii exterioare şi evoluţia anterioară a corpului.

Substanţele care, în cursul participării la procesul de transfer de căldură sau de masă, se află în stare fluidă se pot manifesta, din punct de vedere reologic, ca nişte corpuri newtoniene, nenewtoniene (vîscoase, vîscoplastice, vîscoelastice sau vîscoelastoplastice). Printre corpurile a căror comportare este nenewtoniană se disting: soluţiile concentrate sau chiar diluate de polimeri, topiturile de polimeri, soluţii speciale de săpun, vopsele de ulei, asfalturi, suspensii de amidon, cleiuri, mase ceramice, soluţii coloidale de cauciuc sintetic în apă, nămoluri, soluţii Burow, cerneluri, fluide biologice (sînge) etc.

Sub aspectul comportării reologice, substanţele cunoscute pot fi grupate în cîteva ciase diferite. Fiecare asemenea clasă de corpuri este descrisă cu ajutorul unei ecuaţii tipice. Utilitatea unor asemenea ecuaţii (corespunzătoare fiecărei clase de corpuri) [1] nu este afectată, atîta timp cît substanţa considerată nu-şi schimbă starea reologică în cursul procesului. Dacă o asemenea schimbare are loc, atunci calculul procesului se va efectua pe porţiuni, corespunzător stărilor reologice succesive. Întrucît, în general, în timpul procesului fizico-chimic are loc variaţia parametrilor regimului de lucru (presiune, temperatură, viteză), se vor modifica şi valorile proprietăţilor fizice ale substanţei. Într-un asemenea caz, calculele inginereşti devin deosebit de laborioase.

Micşorarea numărului de relaţii similare necesare (corespunzător diferitelor comportări reologice) şi, prin aceasta, simplificarea calculelor de proiectare se pot realiza dacă se va scrie o singură ecuaţie de stare reologică, care să cuprindă proprietăţile de viscozitate (newtoniană şi nenewtoniană), de elasticitate şi plasticitate ale corpului fluid. Corespunzător acestei ecuaţii, se vor deduce relaţii de calcul generalizate pentru toate operaţiile unitare. Aceste relaţii vor circumscrie domeniul de valabilitate a relaţiilor existente în prezent, pentru fluidele newtoniene şi pentru unele fluide nenewtoniene.

I. ECUAŢIA DE STARE REOLOGICĂ PENTRU FLUIDUL VÎSCOPLASTIC

Stabilirea unei ecuaţii constitutive pentru un corp care se află în permanenţă în aceeaşi stare de agregare (fluid sau solid) nu comportă dificultăţi prea mari. Aceasta a permis deducerea unui număr relativ mare de asemenea ecuaţii, valabile pe domenii restrînse de comportare reologică.

Lucrările se complică atunci cînd corpul, la începutul procesului, se află în stare solidă (granulară sau pulverulentă), urmînd ca pe parcurs să-şi schimbe starea, trecînd în fluid vîscoelastoplastic, vîscoplastic, vîscoelastic sau vîscos.

În această lucrare va fi dedusă o asemenea ecuaţie de stare reologică, cu ajutorul căreia să poată fi descrisă comportarea reologică generalizată a unui corp, care la începutul procesului este în stare granulară sau pulverulentă, urmînd să ajungă în final în stare de fluid vîscoelastoplastic.

În prima etapă se va deduce o asemenea ecuaţie pentru un corp vîscoplastic, iar apoi va fi extinsă la cazul corpului vîscoelastoplastic.

1. Ecuaţia de stare reologică pentru fluidul vîscoplastic, în cazul forfecării simple

Fluidul vîscoplastic posedă proprietatea de viscozitate (newtoniană sau nenewtoniană), care se manifestă numai după ce efortul unitar de forfecare depăşeşte o anumită valoare, denumită efort unitar limită sau prag de forfecare.

În cazul în care componenţa vîscoasă a corpului este newtoniană, ecuaţia de stare reologică în cazul forfecării simple este:

$$\tau = \tau_y \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}n}\right) + \mu \cdot \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}n} \qquad (1)$$

care reprezintă ecuaţia Bingham-Schwedoff [1].

Ecuaţia constitutivă a fluidului vîscoplastic în cazul forfecării simple, pentru cazul comportării nenewtoniene a componentei vîscoase, se va deduce, în cele ce urmează, pe calea modelării mecanice.

Modelul reologic cuprinde, legate în paralel, modelul unui corp vîscos nenewtonian, caracterizat prin două constante de material C_1 şi C_2, şi modelul unui corp plastic neecruisabil.

Comportarea modelului de corp plastic este descrisă de relaţia:

$$\tau^p = \tau_y \cdot H(\tau - \tau_y) \tag{2}$$

unde:

$$H(\tau - \tau_y) = \begin{cases} 0, \text{ pentru } \tau - \tau_y < 0 \\ 1, \text{ pentru } \tau - \tau_y \geqslant 0 \end{cases}$$

Comportarea modelului de corp vîscos nenewtonian este dată fie de ecuaţia Ostwald-de Waele:

$$\tau^v = m \left(\frac{dv}{dn} \right)^{\nu} \tag{3}$$

cînd $C_1 = m$ şi $C_2 = \nu$ (fig. 1), fie de ecuaţia Prandtl-Eyring:

$$\frac{dv}{dn} = C \cdot \operatorname{sh} \left(\frac{\tau_v}{A} \right), \tag{4}$$

n care $C_1 = A$ şi $C_2 = C$.

Comportarea modelului de corp vîscoplastic din figura 1, la solicitarea cu un efort unitar de forfecare τ, se obţine din ecuaţia:

$$\tau = \tau^p + \tau^v \tag{5}$$

care împreună cu ecuaţiile (2) şi (3) duc la următorul rezultat:

$$\tau = \tau_y \cdot \operatorname{sign} \left(\frac{dv}{dn} \right) + m \left(\frac{dv}{dn} \right)^{\nu} \tag{6}$$

Ecuaţia (6) stabilită pe calea modelării mecanice corespunde ecuaţiei empirice Herschel-Bulkley [2, 3] şi reprezintă o generalizare a ecuaţiei Bingham-Schwedoff (1).

Din ecuaţiile (2), (4) şi (5) se obţine în mod similar:

$$\tau = \tau_y \cdot \operatorname{sign} \left(\frac{dv}{dn} \right) + A \cdot \operatorname{Argsh} \left(\frac{1}{C} \cdot \frac{dv}{dn} \right) \tag{7}$$

Ecuaţiile (6) şi (7) pentru corpuri vîscoplastice respectă principiile generale ale ecuaţiilor constitutive; mărimile care intervin în aceste ecuaţii sînt mărimi obiective (nu depind de sistemul de referinţă). De asemenea, este respectat principiul corespondenţei pe baza căreia relaţiile matematice obţinute în urma raţionării pe un model mai evoluat circumscriu domeniul de valabilitate a relaţiilor matematice derivate din studiul unui model mai rudimentar, elaborat pe baza unor experienţe efectuate într-o gamă mai restrînsă de condiţii.

Spre a lărgi domeniul de comportări reologice acoperit de relaţiile (6) şi (7), se vor face unele consideraţii asupra mărimii τ_y. Se poate afirma că valoarea pragului de forfecare τ_y depinde de natura substanţei, precum şi de temperatură şi de presiune. În cazul suspensiilor, valoarea lui τ_y creşte cu mărirea concentraţiei fazei solide [4, 5]. La o temperatură dată, se propune pentru τ_y următoarea expresie:

$$\tau_y = \tau_0 + k \cdot \frac{I_1^{\sigma}}{3} \tag{8}$$

în care $\tau_0 = \tau_0(\Phi, T)$ şi $k = k(\Phi, T)$.

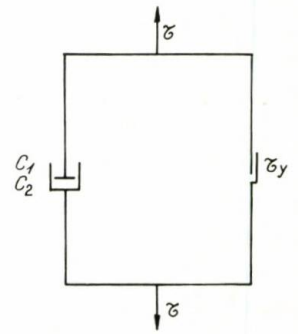


Fig. 1. Model mecanic al unui corp vîscoplastic, în cazul solicitării la forfecare simplă.

Relaţia (8) este similară cu ecuaţia care dă expresia efortului unitar limită în cazul mediilor granulare sau pulverulente coezive.

Din relaţiile (6) şi (8), prin particularizări, se obţine:

— ecuaţia Bingham-Schwedoff, pentru $\nu = 1$;

— ecuaţia Ostwald-de Waele, pentru $\tau_y = 0$;

— ecuaţia Newton, pentru $\tau_y = 0$ şi $\nu = 1$;

— ecuaţia lui Coulomb pentru mediile coezive, cînd $m = 0$ şi $\operatorname{sign} \left(\frac{dv}{dn} \right) = 1$;

— ecuaţia mediului necoeziv (ideal), cînd $m = 0$, $\operatorname{sign} \left(\frac{dv}{dn} \right) = 1$ şi $\tau_0 = 0$.

Din relaţiile (7) şi (8), prin particularizări, se obţine, în mod similar:

— ecuaţia Prandtl-Eyring, cînd $\tau_y = 0$;

— ecuaţia lui Coulomb pentru mediile coezive, cînd $A = 0$, $\operatorname{sign} \left(\frac{dv}{dn} \right) = 1$;

— ecuaţia mediului necoeziv (ideal), cînd $A = 0$, $\operatorname{sign} \left(\frac{dv}{dn} \right) = 1$ şi $\tau = 0$.

În afara respectării principiilor generale ale ecuaţiilor constitutive şi a principiului corespondenţei, ecuaţiile anterioare (6) şi (7) respectă şi criteriul adevărului, întrucît concluziile teoretice exprimate prin aceste ecuaţii sînt verificate şi de unele date experimentale [6—8].

2. Ecuaţie tensorială pentru fluidul vîscoplastic

În vederea integrării sistemului de ecuaţii care descrie procesul de transfer de căldură sau de masă, în cazul general al unui fluid nenewtonian a cărui mişcare are loc în spaţiu, este necesar ca ecuaţia de stare reologică să fie scrisă sub formă tensorială. Cu alte cuvinte, trebuie să se scrie componentele efortului unitar corespunzătoare direcţiilor pe care este solicitat fluidul în mişcare spaţială.

Pe baza ecuaţiei, scrisă sub formă „polinomială", a fluidului Reiner-Rivlin [9], se adoptă

pentru fluidul vîscoplastic următoarea expresie tensorială:

$$\tau_{ij} = (-\pi + \alpha_0)\ \delta_{ij} + 2\eta\ d_{ij} \tag{9}$$

care corespunde aproximației de ordinul I a ecuației Reiner-Rivlin. În ecuația (9):

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, \text{ pentru } i \neq j \\ 1, \text{ pentru } i = j \end{cases}$$

este tensorul unitar al lui Kronecker.

Considerentele care au stat la baza deducerii ecuației Reiner-Rivlin își păstrează valabilitatea și aici. Ceea ce este nou în generalizarea acestei ecuații, se referă la deducerea expresiilor coeficienților fenomenologici α_0 și η_{vp}, corespunzător proprietăților vîscoplastice ale fluidului.

Tensorul eforturilor unitare se poate scrie sub forma următoarelor sume [10, 11]:

$$\tau_{ij} = -\pi \cdot \delta_{ij} + {}_D\tau_{ij} \tag{10}$$

$$\tau_{ij} = -\bar{p} \cdot \delta_{ij} + \bar{\tau}_{ij} \tag{11}$$

Din egalarea relațiilor (10) și (11) se obține:

$${}_D\tau_{ij} = -(\bar{p} - \pi) \cdot \delta_{ij} + \bar{\tau}_{ij} \tag{12}$$

care exprimă faptul că, partea disipativă a tensorului eforturilor unitare este, în general, diferită de deviatorul tensorului eforturilor unitare.

În cadrul aproximației de ordinul I a ecuației fluidului Reiner-Rivlin:

$$\alpha_0 = \lambda \cdot I_1^d \tag{13}$$

Cu aceasta, partea disipativă a tensorului τ_{ij} (9) devine:

$${}_D\tau_{ij} = \lambda \cdot I_1^d \cdot \delta_{ij} + 2\eta_{vp} \cdot d_{ij} \tag{14}$$

În urma egalării expresiilor primului invariant al tensorului ${}_D\tau_{ij}$ obținute din relațiile (12) și (14) împreună cu condiția $\pi \approx \bar{p}$, rezultă:

$$\lambda = -\frac{2}{3}\eta_{vp} \tag{15}$$

Determinarea expresiei coeficientului fenomenologic η_{vp} corespunzător comportării vîscoplastice a fluidului, se obține:

$$\bar{\tau}_{ij} = 2 \cdot \eta_{vp} \cdot d_{ij} \tag{16}$$

Deoarece fluidul ce se consideră nu este pur vîscos, presiunea este o variabilă dinamică. Pe baza acestei observații, ecuația tensorială se va scrie sub forma dată de relația (11). Pentru fluidul incompresibil $I_1^d = 0$, încît $\bar{p} = \pi = p$ și:

$${}_D\tau_{ij} = \bar{\tau}_{ij} \tag{17}$$

În cazul solicitării spațiale, prin analogie cu cazul forfecării simple, se poate scrie:

$$\bar{\tau}_{ij} = \bar{\tau}_{ij}^{v} + \bar{\tau}_{ij}^{p} \tag{18}$$

în care comportarea pur vîscoasă este dată de ecuația:

$$\bar{\tau}_{ij}^{v} = 2\eta \cdot \bar{d}_{ij} \tag{19}$$

Viscozitatea de forfecare η este o funcție de primul, al doilea și al treilea invariant al tensorului gradienților vitezelor de deformare, iar în cazul suspensiilor, η depinde și de concentrația fazei solide. La curgerea rectilinie și bidimensională $I_3^d = 0$; el poate fi neglijat în alte cazuri de curgere. Prin urmare $\eta = \eta\ (I_1^d, I_2^d)$. Dacă se neglijează compresibilitatea fluidului vîscoplastic, atunci $I_1^d = 0$ și $\eta = \eta\ (I_2^d)$.

În majoritatea modelelor reologice se consideră [9, 12] că η este o funcție numai de al doilea invariant al tensorului gradienților vitezelor de deformare.

Pentru cazul general al unei suspensii vîscoplastice, pentru componenta vîscoasă se poate scrie:

$$\eta = m\ [2(\bar{d}_{ij}\ \bar{d}_{ij})]^{\frac{v-1}{2}} \cdot F\ (\Phi) \tag{20}$$

în care $F\,(\Phi)$ este o funcție de concentrația particulelor solide în suspensie; aceasta urmează să fie precizată ulterior.

Comportarea de corp plastic neecruisabil, care intervine în relația (18), se exprimă prin următoarea relație:

$$\bar{d}_{ij} = 2 \cdot \lambda_1 \cdot \bar{\tau}_{ij}^{p}\ , \tag{21}$$

care exprimă faptul că deformarea este proporțională cu tensorul eforturilor unitare.

În relația (21), λ_1 este o funcție de invarianți, care urmează să fie determinată.

2.1. *Exprimarea coeficientului fenomenologic η_{vp} în funcție de invarianții tensorului d_{ij}*

Din relațiile (19), (20) și (22) se obține:

$$\bar{\tau}_{ij} = \left(2\ \eta + \frac{1}{2\lambda_1}\right) \cdot \bar{d}_{ij} \tag{22}$$

În urma comparării relațiilor (16) și (22) rezultă:

$$\eta_{vp} = \eta + \frac{1}{4 \cdot \lambda_1} \tag{23}$$

La deducerea expresiei necunoscutei suplimentare λ_1 se pleacă de la ipoteza că corpul plastic neecruisabil considerat satisface condiția de plasticitate a lui Misses:

$$\frac{1}{2}\,(\bar{\tau}_{ij}^{p}\ \bar{\tau}_{ij}^{p}) = \tau_y^2 \tag{24}$$

Din relația (22), ridicată la pătrat:

$$(\bar{\tau}_{ij}^{p}\ \bar{\tau}_{ij}^{p}) = \frac{1}{4 \cdot \lambda_1^2}\ (\bar{d}_{ij}\ \bar{d}_{ij}) \tag{25}$$

și din condiția de plasticitate (24) se obține:

$$\lambda_1 = \frac{\pm \sqrt{\frac{1}{2}\,(\bar{d}_{ij}\ \bar{d}_{ij})}}{2 \cdot \tau_y} \tag{26}$$

Spre a se stabili semnul lui λ_1, se calculează energia disipată de corpul plastic:

$$W^p = \bar{\tau}_{ij}^{p}\,\bar{d}_{ij} = \bar{\tau}_{ij}^{p}\,\bar{\tau}_{ij}^{p} \cdot \lambda_1 = 2 \cdot \tau_y^2 \cdot \lambda_1$$

Deoarece $W^p \geqslant 0$, rezultă că $\lambda_1 > 0$, încît în relația (26) se va lua întotdeauna semnul plus al radicalului.

Din ecuațiile (20), (23) și (26) rezultă următoarea expresie pentru coeficientul fenomenologic din ecuația (16):

$$\eta_{vp} = m\ [2\ (d_{ij}\ d_{ij})]^{\frac{v-1}{2}} \cdot F\,(\Phi) + \frac{\tau_y}{\sqrt{2 \cdot (d_{ij}\ d_{ij})}} \tag{27}$$

2.2. *Exprimarea coeficientului fenomenologic η_{vp} în funcție de invarianții tensorilor $\bar{\tau}_{ij}$ și $\bar{d}_{ij}$*

În scopul exprimării lui η_{vp} în funcție de invarianții tensorilor $\bar{\tau}_{ij}$ și $\bar{d}_{ij}$, se ridică la pătrat relația (16):

$$(\bar{\tau}_{ij}\bar{\tau}_{ij}) = 4\,\eta_{vp}^2\,(\bar{d}_{ij}\bar{d}_{ij}) \tag{28}$$

de unde:

$$2\eta_{vp} = \sqrt{\frac{\frac{1}{2}(\bar{\tau}_{ij}\bar{\tau}_{ij})}{\frac{1}{2}(\bar{d}_{ij}\bar{d}_{ij})}} \tag{29}$$

Din ecuațiile (16) și (21).

$$\bar{\tau}_{ij} = 4\eta_{vp}\lambda_1\bar{\tau}_{ij}^p \tag{30}$$

în care produsul $4\eta_{vp}\lambda_1$ se obține din relațiile (26) și (29):

$$4\eta_{vp}\cdot\lambda_1 = \frac{+\sqrt{\frac{1}{2}(\bar{\tau}_{ij}\bar{\tau}_{ij})}}{\tau_y} \tag{31}$$

Din relațiile (30) și (31):

$$\bar{\tau}_{ij}^p = \frac{\tau_y}{\sqrt{\frac{1}{2}(\bar{\tau}_{ij}\bar{\tau}_{ij})}}\cdot\bar{\tau}_{ij}, \tag{32}$$

iar din relațiile (18), (19) și (32) se obține:

$$\bar{\tau}_{ij} = \frac{2\eta}{1-\frac{\tau_y}{\sqrt{\frac{1}{2}(\bar{\tau}_{ij}\bar{\tau}_{ij})}}}\cdot\bar{d}_{ij} \tag{33}$$

Din relațiile (16), (21) și (34):

$$\eta_{vp} = \frac{2\cdot m\,[2\,(\bar{d}_{ij}\bar{d}_{ij})]^{\frac{\nu-1}{2}}\cdot F(\Phi)}{1-\frac{\tau_y}{\sqrt{\frac{1}{2}(\bar{\tau}_{ij}\bar{\tau}_{ij})}}} \tag{34}$$

Deoarece $\lambda_1 > 0$, din relațiile (16) și (22) rezultă că $\eta_{vp} > \eta \geqslant 0$. Pe baza acestei condiții, din (34) se obține întotdeauna:

$$\frac{\tau_y}{\sqrt{\frac{1}{2}(\bar{\tau}_{ij}\bar{\tau}_{ij})}} < 1$$

2.3. *Dependența coeficientului fenomenologic η_{vp} și a efortului unitar limită τ_y de concentrația fazei solide a unei suspensii*

Coeficientul fenomenologic η_{vp} din ecuația deviatorului tensorului eforturilor unitare (16) depinde de concentrația fazei solide a suspensiei vîscoplastice, prin intermediul funcției $F(\Phi)$. Expresia acestei funcții urmează să fie stabilită în cele ce urmează.

În urma comparării relațiilor teoretice care exprimă dependența viscozității relative a suspensiilor de concentrația fazei solide, cu determinările experimentale [7, 13—42] se conchide că, pentru suspensii de particule sferice, cea mai bună reprezentare o oferă ecuația lui Eilers [27]. Pe baza acestei ecuații se deduce că:

$$F(\Phi) = \left[1 + \frac{2{,}5\,\Phi}{2\,(1-\Phi/\Phi_{max.})}\right]^2 \tag{35}$$

Ecuația lui Eilers descrie comportarea vîscoasă a suspensiilor pentru concentrații ale fazei solide cuprinse între 0 și Φ max. %.

Pentru particule nesferice, se propune introducerea unui factor de formă, s, în ecuația (35), încît aceasta devine:

$$F(\Phi) = \left[1 + \frac{2{,}5\cdot s\cdot\Phi}{2\,(1-\Phi/\Phi_{max})}\right]^2 \tag{36}$$

în care factorul de formă:

$$s = \frac{A_p}{A_s}$$

reprezintă raportul dintre aria suprafeței particulei, A_p, și aria suprafeței unei sfere, A_s, cu volumul egal cu acela al particulei. Cu cît abaterea de la forma sferică este mai mare, cu atît s este mai mare. În general $s \geqslant 1$.

$F(\Phi)$ este chiar viscozitatea relativă a suspensiei, expresie a raportului dintre viscozitatea suspensiei și viscozitatea fazei lichide. În cazul unei suspensii vîscoplastice, constantele reologice m și ν din ecuațiile (27) și (34) caracterizează faza lichidă a suspensiei.

Efortul unitar limită τ_y depinde de concentrație. Unele determinări experimentale arată că curba de dependență a lui τ_y de Φ are forma unei parabole [5]. Rămîne să fie determinate, pe cale teoretică, relații adecvate pentru dependența lui τ_y de Φ.

2.4. *Ecuația tensorială pentru fluidul vîscoplastic*

Dintre ecuațiile stabilite pentru η_{vp} se preferă, în general, relația (27), deoarece conține numai invarianții lui d_{ij}.

Din ecuațiile (8), (11), (15), (16), (27) și (36) rezultă ecuația tensorială pentru suspensiile vîscoplastice compresibile, în cazul în care presiunea termodinamică este egală cu presiunea mecanică:

$$\tau_{ij} = -\bar{p}\cdot\delta_{ij} + 2\left\{m\left[2\,(\bar{d}_{ij}\bar{d}_{ij})\right]^{\frac{\nu-1}{2}}\cdot\left[1+\frac{2{,}5\cdot s\cdot\Phi}{2(1-\Phi/\Phi_{max.})}\right]^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{\tau_0 + k\cdot\bar{p}}{\sqrt{2\,(\bar{d}_{ij}\bar{d}_{ij})}}\right\}\bar{d}_{ij} \tag{37}$$

Ecuația tensorială (37) respectă principiile generale ale ecuațiilor constitutive. Ecuația (37) cuprinde numai mărimi obiective (tensorul eforturilor unitare și tensorul gradienților vitezelor de deformare) și posedă proprietatea de invarianță a răspunsului în cazul aceleiași solicitări.

Ecuația respectă, de asemenea, principiul corespondenței. Din ecuația (37) prin particularizări se obține:

— ecuația fluidului vîscoplastic compresibil, cînd $\Phi = 0$ și $\bar{p} = \pi + \frac{2}{3}\eta\cdot I_1^d$;

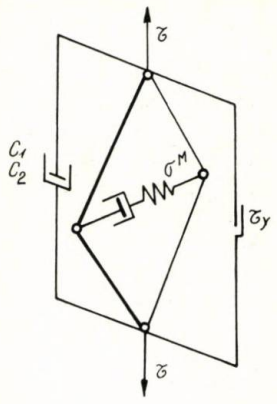


Fig. 2. Model mecanic al unui corp vîscoelastoplastic, în cazul solicitării la forfecare simplă.

— ecuația fluidului vîscoplastic incompresibil, cînd $\Phi = 0$ și $\bar{p} = p$;

— ecuația fluidului newtonian compresibil, cînd $\Phi = 0$, $\tau_y = 0$, $m = \mu$, $\nu = 1$ și $\bar{p} = \pi + \frac{2}{3}\eta_{vp} \cdot I_1^d$;

— ecuația fluidului newtonian incompresibil, pentru $\Phi = 0$, $\tau_y = 0$, $m = \mu$, $\nu = 1$, $I_1^d = 0$ și $\bar{p} = p$;

— ecuația empirică Herschel-Bulkley în cazul forfecării simple, cînd $\bar{d}_{ij} = \frac{1}{2}\frac{dv}{dn}$ și $\Phi = 0$;

— ecuația Bingham-Schwedoff, pentru $\bar{d}_{ij} = \frac{1}{2}\frac{dv}{dn}$, $\Phi = 0$, $m = \mu$ și $\nu = 1$;

— ecuația fluidului newtonian în cazul forfecării simple, dacă $\bar{d}_{ij} = \frac{1}{2}\frac{dv}{dn}\Phi = 0$, $m = \mu$, $\nu = 1$, $\tau_y = 0$;

— ecuația lui Coulomb pentru mediile coezive, cînd $\Phi = 0$, $\bar{d}_{ij} = 0$;

— ecuația mediului (granular sau pulverulent) necoeziv, cînd $\Phi = 0$, $\bar{d}_{ij} = 0$ și $\tau_0 = 0$.

Ecuația de stare reologică a suspensiei vîscoplastice (37) are un mare grad de generalitate și circumscrie domeniul de valabilitate a unui număr relativ mare de ecuații cunoscute. Ecuația (37) poate fi utilizată pentru a descrie comportarea reologică a unor substanțe care, în cursul unui proces termomecanic, trec din stare solidă (granulară sau pulverulentă) în stare de fluid vîscoplastic.

II. ECUAȚIE TENSORIALĂ PENTRU FLUIDUL VÎSCOELASTOPLASTIC

Unele materiale în stare fluidă se caracterizează atît prin existența pragului de forfecare, tensiune a cărei depășire condiționează începerea curgerii, cît și prin apariția eforturilor unitare normale, ca urmare a solicitării materialului la eforturi unitare de forfecare. Eforturile unitare normale relaxează în timp. Timpul de relaxare depinde de proprietățile elastice și de viscozitatea materialului.

1. Ecuație de stare reologică pentru un fluid vîscoelastoplastic supus forfecării simple

La fluidele care posedă proprietatea de elasticitate, în cursul curgerii de forfecare simplă, apar eforturi unitare normale, care acționează perpendicular la planul forfecării. De exemplu, pentru a avea o curgere de forfecare simplă între două plăci paralele, în afara forței de forfecare la care sînt supuse plăcile, trebuie aplicată și o forță perpendiculară, care să acționeze în sensul apropierii acestora. Existența forței normale a fost stabilită de Weissenberg [43], în cazul curgerii de forfecare simplă a fluidelor, și de Poynting, în cazul corpurilor solide supuse solicitării de forfecare simplă.

Ecuația de stare reologică, generalizată pentru un fluid vîscoelastoplastic în cazul curgerii de forfecare simplă, se va obține cu ajutorul modelului mecanic din figura 2. Modelul se compune dintr-un model al unui fluid vîscoplastic (fig. 1) și un model Maxwell, care acționează într-un plan perpendicular la cel dintîi.

Efortul unitar de forfecare total, τ, care acționează modelul are expresia:

$$\tau = \tau^p + \tau^v + \tau_n^{ve} \tag{38}$$

unde, comparativ cu relația (5), apare în plus termenul τ_n^{ve}. Acesta exprimă efectul pe direcția lui τ a efortului unitar normal care acționează în modelul vîscoelastic Maxwell.

Pentru τ_n^{ve} se poate stabili o relație corespunzătoare, plecînd de la modelul din figura 2, sub următoarea formă generală:

$$\tau_n^{ve} = f(\sigma^M) \tag{39}$$

În acest caz este de așteptat ca timpul de relaxare a eforturilor unitare ale modelului din figura 2 să fie mai mare decît timpul de relaxare a modelului Maxwell.

Din ecuațiile (38) și (39) rezultă:

$$\tau = \tau^{vp} + f(\sigma^M) \tag{40}$$

în care τ^{vp} este dat de relația (6).

Relația (40) arată că, la aplicarea unui efort de forfecare τ, numai o parte τ^{vp} se consumă pentru forfecarea efectivă a fluidului supus curgerii, restul $f(\sigma^M)$ fiind utilizat pentru generarea efortului unitar normal. Cu alte cuvinte, pentru a supune un fluid vîscoelastoplastic unui efort unitar de forfecare egal cu τ^{vp}, fluidul va fi solicitat din exterior cu un efort unitar egal cu τ (40). În acest caz, raportul $\left(1 - \frac{\tau^{vp}}{\tau}\right)$ exprimă, procentual, cuantumul din energia exterioară consumată pentru generarea efectului de tensiune normală.

2. Ecuație tensorială pentru fluidul vîscoelastoplastic

În cazul solicitării spațiale a unui fluid vîscoelastoplastic, tensorul eforturilor unitare se poate scrie prin analogie cu cazul forfecării simple, sub forma:

$$\tau_{ij} = \tau_{ij}^{vp} + \bar{F}\left(\sigma_{ij}^{ve}\right) \tag{41}$$

în care τ_{ij}^{vp} se înlocuiește cu expresia (37) obținută pentru fluidul vîscoplastic. Deviatorul „parțial" $\bar{F}(\sigma_{ij}^{ve})$ corespunde efectului de tensiune normală. Relația (41) se pune acum sub forma:

$$\tau_{ij} = -\bar{p} \cdot \delta_{ij} + 2\eta_{vp} \cdot d_{ij} + \bar{F}(\sigma_{ij}^{ve}) \qquad (42)$$

unde η_{vp} este dat de relația (27).

Relația (42) pune în evidență faptul că, pentru a realiza o forfecare efectivă $2 \cdot \eta_{vp} \cdot d_{ij}$, este necesar să se aplice energie de forfecare exterioară corespunzătoare sumei $2\eta_{vp} d_{ij} + \bar{F}(\sigma_{ij}^{ve})$.

Pe de altă parte, dacă fluidul este supus unei solicitări corespunzătorare tensorului τ_{ij}, va avea loc o forfecare efectivă corespunzătoare deviatorului $2\eta_{vp}\bar{d}_{ij}$. Datorită proprietății de elasticitate a fluidului, apar eforturi unitare normale a căror expresie este dată de suma:

$$\sigma_{ij} = -\bar{p} \cdot \delta_{ij} + \sigma_{ij}^{ve}, \qquad (43)$$

în care σ_{ij}^{ve} este efectul eforturilor unitare normale care apar ca urmare a forfecării.

Spre deosebire de ecuația fluidului Reiner-Rivlin, relația (42) poate exprima fie componentele deviatorului tensorului eforturilor unitare, în funcție de forfecarea ce se urmărește și de eforturile unitare normale care se generează, fie componentele tensorului eforturilor unitare σ_{ij}, în funcție de eforturile unitare τ_{ij} aplicate fluidului. Ecuația fluidului Reiner-Rivlin [9] permite considerarea efectului proprietății de elasticitate numai în expresia lui σ_{ij}.

Dacă în ecuația (41) se înlocuiește funcția $\bar{F}(\sigma_{ij}^{ve})$ cu $4\eta_t d_{ik} d_{kj}$ se obține:

$$\tau_{ij} = -\bar{p} \cdot \delta_{ij} + 2 \cdot \eta_{vp} \cdot d_{ij} + 4 \cdot \eta_t \cdot d_{ik} d_{kj} \qquad (44)$$

în care η_{vp} este dat de relația (27).

Relația (44) este de forma ecuației Reiner-Rivlin pentru fluidul vîscoelastic.

Ecuația (44) reprezintă o generalizare a ecuației fluidului Reiner-Rivlin, întrucît descrie comportarea unui fluid vîscoelastoplastic. În cazul în care $\tau_y = 0$, $\Phi = 0$, $\nu = 1$ și $m = \eta$, ecuația (44) se reduce la ecuația Reiner-Rivlin. Dacă $\eta_t = 0$, din (44) se obține ecuația (37) a fluidului vîscoplastic.

Din cele ce precedă rezultă că relația (42) reprezintă ecuația tensorială a unui fluid vîscoelastoplastic, care în cazul $\bar{F}(\sigma_{ij}^{ve}) = 4 \cdot \eta_t \cdot d_{ik} d_{kj}$ generalizează ecuația fluidului Reiner-Rivlin.

Ecuația (42) respectă principiile generale ale ecuațiilor constitutive, precum și principiul corespondenței. Spre a păstra gradul de generalitate al ecuației (42), este necesar să se stabilească o expresie corespunzătoare pentru $\bar{F}(\sigma_{ij}^{ve})$ diferită de cea utilizată la scrierea ecuației (44).

Prin urmare, ecuația (42), în care η_{vp} se înlocuiește conform relației (27) și unde τ_y și $F(\Phi)$ au expresiile (8), respectiv (36), reprezintă ecuația generalizată a fluidului vîscoelastoplastic scrisă sub formă tensorială. Această ecuație poate descrie comportarea reologică a unei substanțe care, la începutul unui proces termomecanic, se află în stare solidă (granulară sau pulverulentă), urmînd să-și schimbe starea reologică (ca urmare și a schimbării stării fizice) și să treacă într-un fluid vîscoelastoplastic.

III. CONCLUZII

1. Se fundamentează teoretic, pe baza modelării mecanice, ecuația empirică Herschel-Bulkley și se extinde domeniul de valabilitate a acestei ecuații în urma scrierii lui τ_y sub forma relației (8).

2. Pe baza unor considerente similare celor ce au permis stabilirea ecuației Herschel-Bulkley, s-a dedus ecuația tensorială (37), în cazul general al unei suspensii vîscoplastice. A rezultat că efortul unitar τ_{ij} depinde de proprietățile reologice ale fazei lichide a suspensiei, m și ν, de concentrația fazei solide, Φ, de proprietatea de plasticitate a suspensiei exprimată prin τ_0 și k și de al doilea invariant al tensorului gradienților vitezelor de deformare.

3. Pentru fluidul vîscoelastoplastic, în cazul forfecării simple se scrie ecuația (41), care permite stabilirea efectului apariției eforturilor unitare normale, asupra efortului unitar de forfecare aplicat. Se constată că, pentru a se realiza un efort unitar de forfecare τ^{vp}, fluidul trebuie supus unui efort unitar de forfecare efectiv mai mare, τ; diferența $\tau - \tau^{vp}$ se consumă pentru generarea efortului unitar normal.

4. În final se stabilește ecuația tensorială (42) a fluidului vîscoelastoplastic, care exprimă, în cazul general, deviatorul tensorului eforturilor unitare sub forma sumei $2\eta_{vp}\bar{d}_{ij} + \bar{F}(\sigma_{ij}^{ve})$. Acest tensor cuprinde eforturile unitare de forfecare cărora trebuie să le fie supus fluidul, spre a realiza forfecarea acestuia, $2\eta_{vp}\bar{d}_{ij}$, precum și eforturile unitare de forfecare suplimentare, necesare pentru a genera eforturile unitare normale σ_{ij}^{ve}.

Notații

A, C, C_1, C_2 — constante reologice;
I_1^d, I_2^d, I_3^d — primul, al doilea și al treilea invariant al tensorului gradienților vitezelor de deformare;
I_1^σ — primul invariant al tensorului eforturilor unitare;
W^p — energia disipată de corpul plastic;
d_{ij} — componenta tensorului gradienților vitezelor de deformare;
$\bar{d}_{ij}$ — componenta deviatorului tensorului, d_{ij};
k — constantă de material; corespunde coeficientului de frecare internă a mediilor coezive și necoezive;
m — constantă reologică în ecuația (3);
n — normală la direcția curgerii fluidului;
p — presiune hidrostatică;
$\bar{p}$ — presiune mecanică;
s — factor de formă, în ecuația (36);
v — viteză;
$\frac{dv}{dn}$ — reopantă sau gradient de viteză;
Φ — concentrația fazei solide în suspensie;
$\Phi_{max.}$ — concentrația maximă a fazei solide;
α_0 — coeficient fenomenologic în ecuația (9);
η — viscozitatea de forfecare a fluidului nenewtonian;
η_{vp} — viscozitatea (variabilă) a fluidului vîscoplastic;
η_t — viscozitatea transversală a fluidului vîscoelastoplastic;
λ — coeficientul viscozității dilataționale;
λ_1 — constantă, funcție de invarianți, în ecuația (21);

μ — coeficientul viscozității de forfecare al fluidului newtonian;

ν — exponent reologic, în ecuația (3);

π — presiune termodinamică;

σ — efort unitar normal;

σ^M — efort unitar normal, dat de modelul Maxwell;

σ_{ij}^{ve} — componenta tensorului eforturilor unitare normale, datorită proprietății vîscoelastice a fluidului;

τ — efort unitar de forfecare;

τ_0 — coeficient de aderență în ecuația (8);

τ_y — efort unitar de forfecare limită sau prag de curgere;

τ^p — efort unitar, de forfecare în corpul plastic neecruisabil;

τ^v — efort unitar de forfecare în corpul vîscos;

τ_n^{ve} — efort unitar de forfecare, necesar pentru a genera eforturile unitare normale, în cazul corpului vîscoelastic sau vîscoelastoplastic;

τ^{vp} — efort unitar de forfecare în corpul vîscoplastic;

τ_{ij} — componenta tensorului eforturilor unitare;

$D\ \tau_{ij}$ — partea disipativă a componentei tensorului eforturilor unitare;

τ_{ij}^{vp} — componenta tensorului eforturilor unitare, care acționează în corpul vîscoplastic:

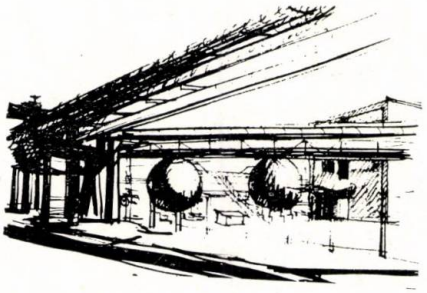
τ_{ij} — componenta deviatorului tensorului eforturilor unitare;

$\bar{\tau}_{ij}^{p}$ — componenta lui $\bar{\tau}_{ij}$ care acționează în corpul plastic;

$\bar{\tau}_{ij}^{v}$ — componenta lui $\bar{\tau}_{ij}$ care acționează în corpul vîscos.

Bibliografie

1. Jinescu, V. V. În: Studii și cercetări chim. Acad. R.S.R., **19**, nr. 1, 1971, p. 69.
2. Herschel, W. H. și Bulkley, R. În: Kolloid Z., **39**, 1926, p. 291.
3. Kambe, H. În: Intern. Chem. Eng.. **9**, nr 1, 1969, p. 164.
4. Gutkin, A. M. și Volarovici, M. P. În: Kolloid. J., **24**, 1962, p. 419.
5. Blackadder, D. A. și Roberts, T. L. În: Rheol. Acta, nr. 3, 1970, p. 409.
6. Metzner, A. B. și Whitlock, M. În: Trans. Soc. Rheol, **2**, 1958, p. 239.
7. Jinescu, V. V. și Renert, M. Hidrodinamica suspensiilor, lucrare prezentată la consfătuirea tehnico-științifică a Combinatului petrochimic — Pitești, oct. 1970.
8. Knappe, W. și Schönenwald, H. În: Kunststoffe, **60**, nr. 9, 1970, p. 657.
9. Reiner, M. Rheologhia, Izd. Nauka, Moskva, 1965, p. 164.
10. Eringen, A. Cemal Nonlinear theory of continuos media, Mc Graw Hill Book Company Inc., New York — San Francisco-Toronto-London, 1962.
11. Oroveanu, T. În: Mecanica fluidelor vîscoase, Acad. R.S.R., București, 1967, p. 30.
12. Pișcenko, I. A. și Reșetnik, I. G., În: Himiceskoe mașinostroenie, nr. 8, Izd. Tehnika, Kiev, 1968, p. 37.
13. Andres, U. T. În: Gornii jurnal, nr. 1, 1959, p. 65.
14. Einstein, A. În: Ann. Physik, **19**, 1906, p. 289.
15. Arhenius, S. În: Zs. f. phys. Chem., **1**, 1887, p. 285.
16. Kurgaev, E. F. În: Dokladi ANSSSR, **132**, nr. 2, 1960, p. 392.
17. Hatschek, E. În: Kolloid. Z., **79**, 1910, p. 301.
18. Happel, J. În: J. Appl. Phys., **28**, 1957, p. 1—288.
19. Rutgers, I. R., În: Rheol. Acta, **2**, 1962, p. 202.
20. Rutgers, O. R. În: Rheol. Acta, **2**, 1962, p. 305.
21. Maron, S. H. și Ming Fok, S. În: J. Colloid Sci., **10**, 1955. p. 482.
22. Alfrey, Jr. T. „Mehaniceskie svoistva vîsokopolimerov, Izd. Innostranoilit, Moskva, 1952, p. 479.
23. Oden, S. Nova Acta Regiae Soc. Sci., Upsaliensis, **3**, nr. 4, 1913.
24. Sachs, J. P. și Rushton, J. H. În: Chem. Eng. Progr., **50**, 1957, p. 597.
25. Robinson, J. V. În: Trans. Soc. Rheol., **1**, 1957, p. 111.
26. Ting, A. P. și Luebbers, R. M. În: I. Ch. E. J. **3**, 1957.
27. Eilers, H. În: Kolloid. Z. — **97**, 1941, p. 313.
28. Sweeney, K. H. și Geckler, R. D. În: J. Appl. Phys., **25**, 1954, p. 1 135.
29. Arrhenius, S. Med. K. Ventenskapakad. Nobelinst., **4**, 1916, p. 13.
30. Vand, V. În: J. Physic. Colloid, Chem., **52**, 1948, p. 277.
31. Harbard, E. H. În: Chem. Ind., **22**, 1956, p. 491.
32. Thomas, D. G. În: Ind. Engng. Chem., **55**, nr. 11, 1963, p. 18.
33. Tomas, D. G. În: Ind. Engng. Chem., **55**, nr. 12, 1963, p. 27.
34. Ford, T. F. În: J. Phys. Chem., **64**, 1960, p. 1 168.
35. Cly de Orr și Dallavalle, J. M. În: Chem. Engng. Prog. Symposium Ser., **50**, 1954, p. 29.
36. Thomas, D. G. În: J. Colloid Sci., **20**, 1965, p. 267.
37. Simha, R. și Somcynski, T. În: J. Colloid Sci., **20**, 1965, p. 278.
38. Simha, R. În: J. Appl. Phys., **23**, 1952, p. 1 020.
39. Severs, E. T. În: „Rheology of Polymers", — Reinhold Publishing Corporation, New York, 1962.
40. Roscoe, R. În: Brit. J. Appl. Phys., **3**, 1952, p. 267.
41. Mooney, M. În: Colloid Sci., **6**, 1951, p. 162.
42. Frankel, N. A. și Acrivos, A. În: Chem. Eng. Sci., **22**, 1967 p. 847.
43. Weissenberg, K. În: Nature, **159**, 1947, p. 310.



D. Ausländer, Viorica Hitter și A. Crișan

Prepararea emulsiilor în cîmp ultrasonic

I. Emulsii diluate de tip U/A

Lucrările lui Wood și Loomis din anul 1927 au deschis o nouă direcție de cercetare, prin punerea în evidență a efectului de emulsionare a ultrasunetului.

Timp de peste 4 decenii s-a urmărit elucidarea mecanismului procesului, fără a se reuși, însă să se stabilească o concluzie unitară, fapt care nu a frînat extinderea metodei la o serie de aplicații tehnologice avînd în vedere proprietățile superioare ale emulsiilor astfel obținute, cît și avantajele economice ale procedeului.

Caracterul complex al procesului de emulsionare determinat de un număr mare de parametri ai mediului supus emulsionării, cît și ai cîmpului ultrasonic, justifică necesitatea continuării cercetărilor în vederea stabilirii dependenței dintre factorii mai importanți care influențează procesul.

În acest sens, prezenta lucrare se ocupă cu unele proprietăți ale emulsiilor diluate de acid oleic, ulei de transformator și ulei de floarea-soarelui, obținute cu ajutorul ultrasunetului, fără utilizare de emulgator.

Metoda de lucru

Au fost urmărite în mod diferențiat condițiile de preparare, prin evaluarea influenței următorilor parametri:

a) intensitatea cîmpului ultrasonic;
b) timpul de ultrasonare;
c) frecvența ultrasunetului;
d) temperatura;
e) asocierea ultrasonării cu barbotare cu aer;
f) introducerea uleiului în apă prin injectare.

Emulsiile obținute au fost supuse unor măsurători pe un interval de două săptămîni de la preparare, cu privire la concentrație, viscozitate, rezistență electrică și turbiditate, încercîndu-se corelarea rezultatelor obținute cu factorii considerați determinanți ai condițiilor de preparare.

Cîmpul ultrasonic a fost produs cu ajutorul unui generator piezoelectric cu frecvența de 1 MHz, respectiv cu un fluier hidrodinamic avînd frecvența de 25 kHz, prevăzut cu posibilitatea de termostatare; prin menținerea constantă a elementelor aparținînd geometriei cîmpului, s-a evitat introducerea unor parametri suplimentari care pot influența, de asemenea, procesul de emulsionare.

Rezultate experimentale

a. *Emulsie de acid oleic în apă*

Concentrația emulsiei depinde de timpul de ultrasonare, după cum se vede din figura 1 și de intensitatea cîmpului ultrasonic.

Curbele *A* și *B* reprezintă dependențele: $c = f(t)$ pentru două intensități corespunzînd valorilor circuitului oscilant: $U = 2{,}05 \cdot 10^3$ V și $I = 130 \cdot 10^{-3}$ A, respectiv, $U = 2{,}5 \cdot 10^3$ V și $I = 160 \cdot 10^{-3}$ A, la frecvență constantă: $Y = 1$ MHz. Procesul de emulsionare este intens în primele minute, după care se remarcă tendința stabilirii unui echilibru, prelungirea duratei de ultrasonare nemaicontribuind esențial la creșterea concentrației. În condițiile experimentale date, etapa activă durează aproximativ trei minute. Totodată se constată că, la o intensitate mai mare a cîmpului ultrasonic, creșterea concentrației emulsiei, indicată de curba *B*, continuă și după primele minute, neputîndu-se pune în evidență, în limitele experimentale date, instalarea unei concentrații-limită.

În cazul introducerii de aer prin barbotare pe durata ultrasonării, cu fasciculul care corespunde parametrilor curbei *B*, procesul, redat prin curba *C*, devine mult mai intens, favorizînd realizarea unor emulsii de peste 3 ori mai concentrate decît fără barbotare, în condiții identice de ultrasonare. Și în acest caz se remarcă creșterea concentrației în două etape, prima intensă pînă la 3 min, urmată de una lentă cu tendința atingerii unui echilibru pentru: $\frac{dc}{dt} = 0$.

Au fost măsurate rezistențele electrice în funcție de timpul de ultrasonare a emulsiilor de acid oleic în

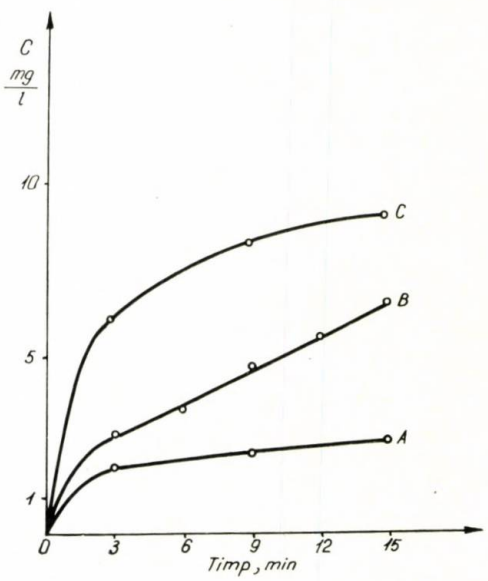


Fig. 1. Variația concentrației emulsiei de acid oleic în apă, în funcție de timpul de ultrasonare.

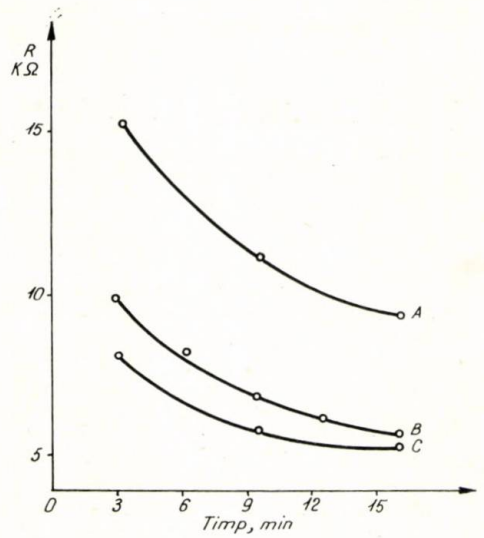


Fig. 2. Variația rezistenței electrice a emulsiei de acid oleic în apă în funcție de timpul de ultrasonare.

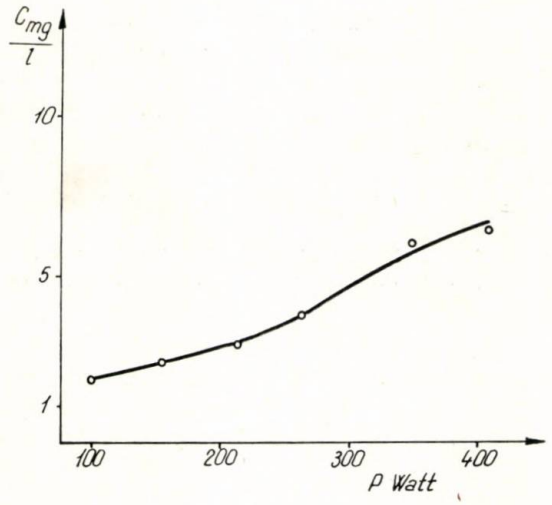


Fig. 3. Variația concentrației emulsiei de acid oleic în apă, în funcție de putere.

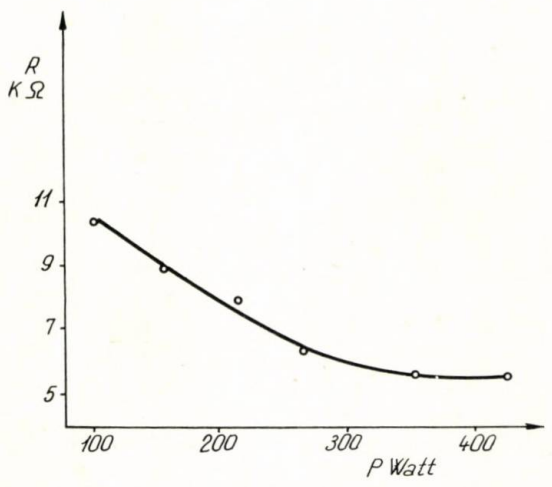


Fig. 4. Variația rezistenței electrice a emulsiei de acid oleic în apă în funcție de putere.

apă, preparate în condițiile menționate, rezultatele fiind prezentate în curbele din figura 2, notate corespunzător celor folosite în figura 1. Se constată scăderea rezistenței electrice cu timpul de ultrasonare, punîndu-se în evidență ordinea inversă a celor trei curbe față de reprezentarea: $c = f(t)$, fapt ce ilustrează dependența de sens invers a rezistenței electrice de concentrație.

Pentru a cunoaște rolul intensității cîmpului în procesul de emulsionare, s-a urmărit concentrația obținută la șase intensități diferite, după durate identice de ultrasonare de 15 min, rezultatele fiind prezentate în figura 3. Atît din creșterea concentrației, cît și a scăderii rezistenței electrice reprezentată în figura 4, se constată că intensitatea cîmpului ultrasonic, în domeniul prezentelor măsurători, are un rol determinant asupra procesului de emulsionare.

De asemenea s-a constatat că viscozitatea crește cu intensitatea cîmpului utilizat pentru preparare. Acest fapt poate fi atribuit atît efectului de mărire a concentrației prin creșterea intensității, cît și a măririi omogenității emulsiei.

Proprietățile optice au fost puse în evidență în urma determinării turbidității emulsiilor prin nefelometrie cu un filtru, pentru $\lambda = 5461$ Å, în funcție de intensitatea cîmpului ultrasonic. După cum se poate constata din figura 5, turbiditatea emulsiilor crește cu mărirea intensității cîmpului ultrasonic, ceea ce poate însemna atît dependența de concentrație, cît și modificarea cu intensitatea a distribuției particulelor din emulsie după dimensiuni.

Stabilitatea tuturor produselor de emulsie a depășit două săptămîni.

b. *Emulsie de ulei de transformator în apă*

Prepararea în aceleași condiții cu emulsia de acid oleic, prin ultrasonarea componenților introduși într-un vas, fără o amestecare prealabilă, a permis realizarea unei stabilități de maximum 24 h, mult inferioară emulsiei de acid oleic. Această valoare a stabilității nu a fost depășită nici prin acționarea cu intensități crescînde pînă la cea corespunzînd parametrilor circuitului oscilant: $U = 2{,}5 \cdot 10^3$ V și $I = 160 \cdot 10^{-3}$ A, constatîndu-se, însă, prezența simultană a celor două tipuri de emulsii, de tip (A/N), A/U avînd o stabililitate mai mică, de ordinul orelor.

Introducerea uleiului prin pulverizare, cu ajutorul unui dispozitiv de injectare, la presiunea de 30 kgf/cm^2 a favorizat acțiunea emulsionantă a ultrasunetului, cît și stabilitatea emulsiilor. În cazul emulsiilor preparate în aceste condiții, printr-o ultrasonare de 15 min la: $U = 2{,}4 \cdot 10^3$ V și $I = 150 \cdot 10^{-3}$ A, s-a urmărit modificarea rezistențelor electrice după 3, respectiv 4 zile, în funcție de cantitatea de ulei injectat, exprimată în unități de masă m_0.

Rezultatele prezentate în figura 6 arată scăderea rezistenței electrice de la emulsia de 3 zile (A), la emulsia de 4 zile (B). Totodată, se remarcă independența rezistenței de cantitatea de ulei introdusă, cu excepția primelor valori, probabil, prin atingerea unei concentrații-limită.

S-a dovedit că frecvența joasă produsă de generatorul hidrodinamic arată eficacitatea superioară în

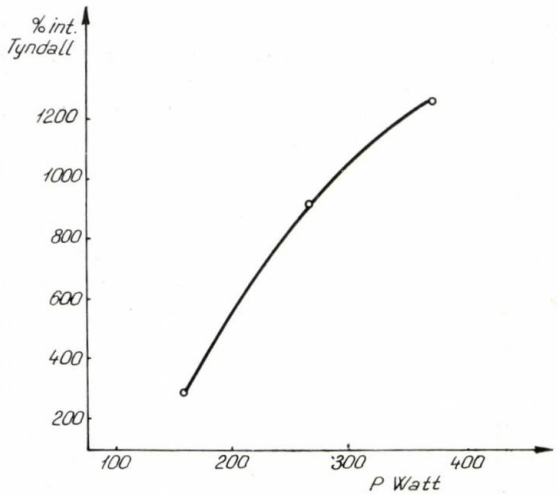


Fig. 5. Variatia intensității luminii Tyndall în funcție de putere.

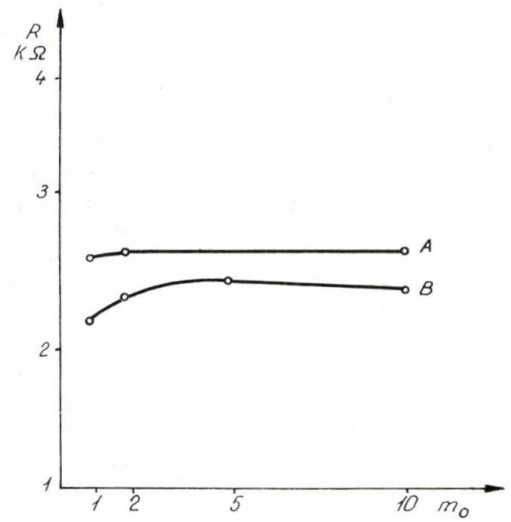


Fig. 6. Variația rezistenței electrice a emulsiei în funcție de cantitatea de ulei de transformator introdusă prin injectare.

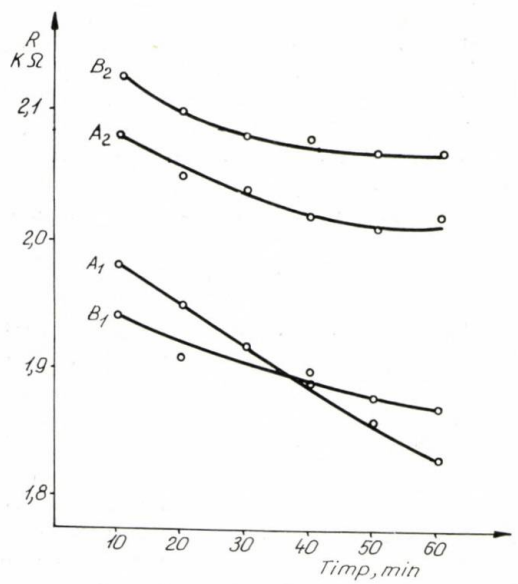


Fig. 7. Influența barbotării asupra procesului de emulsionare a uleiului de transformator.

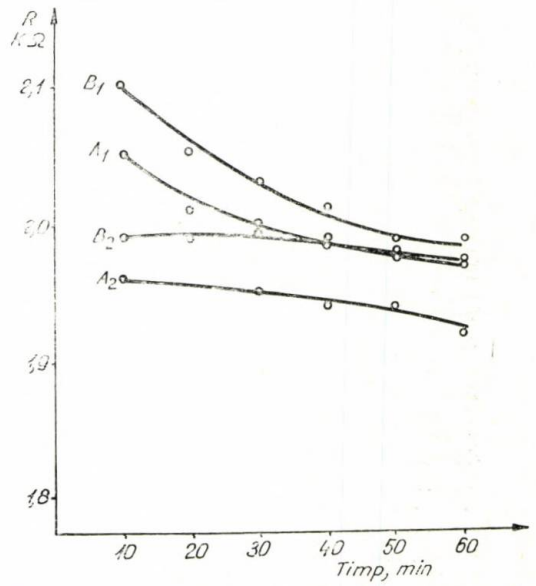


Fig. 8. Influența barbotării asupra procesului de emulsionare la cald a uleiului de transformator.

procesul de emulsionare, permițînd prepararea de emulsii stabile.

În figura 7 sînt date rezultatele determinărilor rezistențelor electrice ale emulsiilor obținute prin ultrasonare după 5 zile (A_1), respectiv ultrasonare combinată cu barbotare de aer (A_2), și după 7 zile, fără barbotare (B_1) și cu barbotare (B_2), temperatura de lucru fiind menținută constant la 10°C pentru toate duratele de ultrasonare, cuprinse între 10 și 60 min.

Determinările au fost reluate, în aceleași condiții, la temperatura de 50°C, obținîndu-se rezultatele prezentate în figura 8.

La ambele temperaturi se constată o variație pronunțată a rezistenței în absența barbotării și tendința atingerii unui palier cu creșterea timpului de ultrasonare, în cazul barbotării. Se remarcă, de asemenea, inversarea efectului barbotării la trecerea de la 10 la la 50°C.

c. *Emulsie de ulei de floarea-soarelui în apă*

Ultrasonarea cu ajutorul generatorului piezoelectric cu frecvența de 1 MHz a permis obținerea unei emulsii stabile, dar foarte diluate. Prin combinarea ultrasonării cu injectare de ulei au fost obținute emulsii cu concentrații mai mari, avînd rezistențele electrice reprezentate în figura 9, după 3 (curba *A*), respectiv 4 zile (curba *B*) de la preparare printr-o ultrasonare de 15 min, la parametrii $U = 2{,}4 \cdot 10^3$ V și $I = 150 \cdot 10^{-3}$ A ai circuitului oscilant.

Curbele de rezistență în funcție de vîrsta emulsiilor sînt inversate față de cazul emulsiei de ulei de transformator; dependența de cantitatea de ulei pulverizat prin injectare se păstrează aproximativ neschimbată, punîndu-se în evidență stabilitatea pentru o concentrație-limită.

Prin utilizarea frecvențelor joase ale generatorului hidrodinamic, au fost obținute emulsii stabile atît

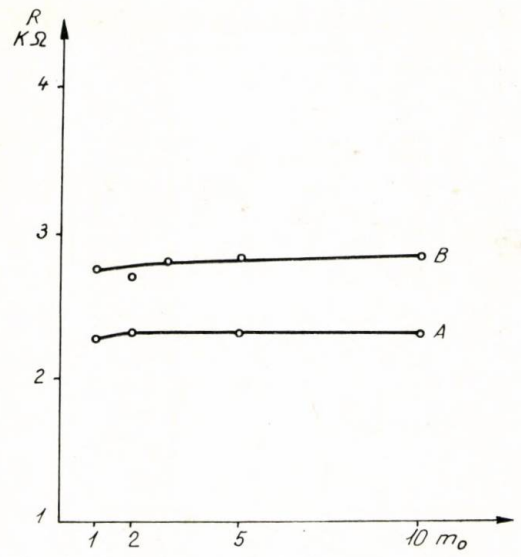


Fig. 9. Variația rezistenței electrice a emulsiei în funcție de cantitatea de ulei de floarea-soarelui introdusă prin injectare.

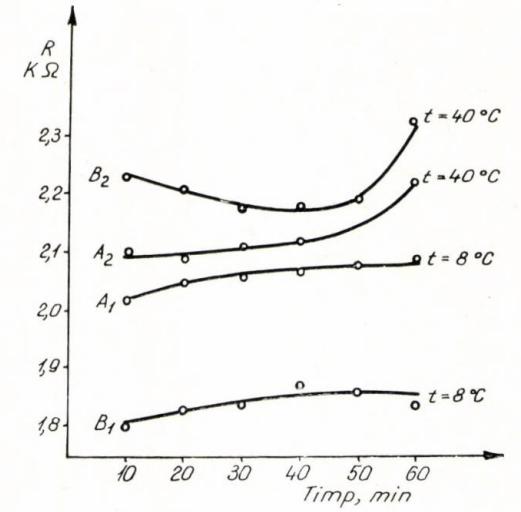


Fig. 10. Variația rezistenței electrice în funcție de timpul de ultrasonare a emulsiei de ulei de floarea-soarelui.

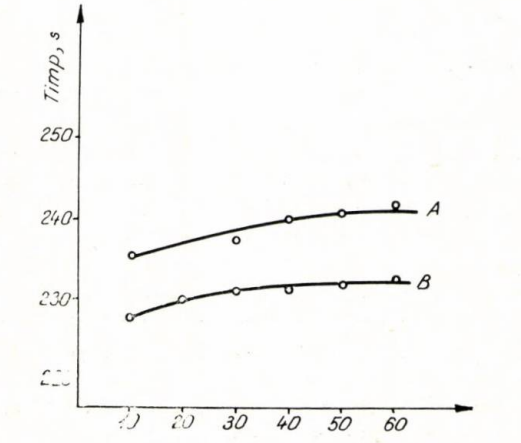


Fig. 11. Variația vîscozității emulsiei de ulei de floarea-soarelui în funcție de timpul de ultrasonare.

în condiții de barbotare cu aer, cît și fără. Variația rezistențelor electrice în funcție de timpul de ultrasonare după 9 zile de la preparare sînt prezentate în figura 10, la temperaturile de 8 și 40°C, prin curbele A_1, B_1, la procesul ce are loc fără barbotare, și prin A_2, B_2 la cele cu barbotare.

Viscozitatea a fost măsurată după 3 zile de la emulsionare constatîndu-se, după cum rezultă din figura 11, o creștere lentă cu timpul de ultrasonare. Efectul temperaturii asupra emulsionării se manifestă prin modificarea în același sens a viscozității, curba A corespunzînd temperaturii de 40°C și curba B temperaturii de preparare de 8°C.

Interpretarea rezultatelor

Materialul experimental prezentat în această lucrare se înscrie printre argumentele ipotezei cavitaționale a mecanismului de emulsionare ultrasonică. Diversitatea efectelor procesului de cavitație, care se pot manifesta asupra emulsionării în mod indirect, prin modificarea unor proprietăți fizico-chimice ale componenților, impune luarea în considerare a unui număr mare de parametri și interacțiuni [1].

Sistemele cercetate, relativ simple, prin lipsa emulgatorilor și a stabilizatorilor, prezintă analogii privind efectul favorizant al frecvenței joase asupra emulsionării. Acest fapt prezintă o dublă importanță: demonstrează probabilitatea intervenției cavitației, care se realizează mai ușor la frecvențe mici, și oferă posibilități pentru realizarea unor dispozitive utilizabile în procese tehnologice cu capacități de producție adecvate.

Aportul intensității asupra procesului de emulsionare se explică, de asemenea, prin depășirea pragului necesar formării bulelor de cavitație în mediul de dispersie, pentru obținerea emulsiei de tip U/A. O creștere în continuare a intensității poate duce la apariția cavitației în mediul al doilea, fapt care s-a concretizat prin apariția emulsiei de tip invers: A/U [2].

Timpul de tratare, prin atingerea unui echilibru dintre cele două efecte de sens opus ale ultrasunetului: emulsionare-coagulare limitează concentrația realizată în funcție de caracterul cîmpului și de componenții supuși emulsionării. Probabil, efectele de degazare ale ultrasunetului duc la încetinirea procesului de cavitație, ceea ce are drept consecință stabilirea limitei menționate, fapt subliniat și prin accelerarea procesului în urma introducerii de aer prin barbotare pe durata ultrasonării [3].

Temperatura la care se efectuează ultrasonarea poate acționa în două sensuri: favorizarea procesului prin scăderea tensiunii interfaciale și a viscozității componenților, în consecință facilitînd depășirea pragului de cavitație, și defavorizarea procesului în urma accelerării degazării care, după cum se știe, frînează formarea bulelor de cavitație. Măsurarea preponderenței unuia sau a celuilalt dintre aceste două efecte va determina sensul acțiunii ridicării temperaturii asupra emulsionării, dependent de natura componenților. Acest fapt duce la existența unei temperaturi optime de emulsionare, în funcție de condițiile de lucru și de proprietățile lichidelor ce compun emulsia [4].

Se consideră că se impune luarea în considerare și a unor efecte produse de ultrasunete asupra componenților, atît în perioada de latență, premergătoare începerii procesului, cît și în timpul desfășurării acestuia. În acest sens se remarcă ruperea unor legături de hidrogen și modificarea corespunzătoare a echilibrului dintre structurile apei reflectate prin creșterea viscozității. Drept urmare, scade frecvența ciocnirilor dintre particulele suspensiei, micșorîndu-se posibilitatea efectelor de coagulare, acționînd totodată în sensul creșterii stabilității emulsiei [5, 6].

Procesul de emulsionare ultrasonică este influențat și de proprietățile fizice ale suprafețelor de separare a componenților, după cum a rezultat din creșterea vitezei și a concentrației-limită, în urma procedeului de introducere a uleiului prin injectare în mediul de dispersie [7].

În ceea ce privește proprietățile emulsiilor preparate, din diferitele măsurători efectuate rezultă gradul lor mare de stabilitate și caracterul uniform al distribuției particulelor.

Concluzii

1. Procedeul ultrasonic permite prepararea unor emulsii diluate stabile de tip U/A, fără utilizare de emulgatori.
2. Concentrația emulsiilor depinde de parametrii cîmpului ultrasonic și de condițiile de lucru.
3. Mecanismul emulsionării are loc datorită procesului de cavitație.

Bibliografie

1. Ialina, I. Emulsiile și aplicațiile lor tehnice, Ed. tehnică, București, 1961.
2. Tamás, Gy. În: Acta. Pharm. Hung., 196, 1962, p. 225–231.
3. Potsis, A., Yeager E. și Hoverka, F. În: J. Ac. Soc. Am. **30**, nr. 7, 1958, p. 678.
4. Hölken, Th. Emulsionen und Emulgatoren, 2, Textilind, **64**, 1962, p. 608–612.
5. Auslănder, D., Rus, E. și Ghergaru I. Variația viscozității apei în cîmp ultrasonic, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. Mat. Phys., fasc. 1, 1969, p. 141–145.
6. Auslănder, D., Lenart, I. și Rus, E. În: Acustica, nr. 1. 1969, p. 299–302.
7. Neduzhii, S. A. Sur le mecanisme d'emulsification des ultrasons. Congres International d'Acoustique, Liège, 1965, p. 66.

✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

CONFERINȚA INTERNAȚIONALĂ DE INDUSTRII CHIMICE

Între 19 și 24 aprilie 1971, a avut loc la Paris Conferința internațională de industrii chimice. Cu acest prilej s-a deschis salonul internațional de chimie.

În cadrul acestei conferințe internaționale a avut loc o serie de manifestări, și anume: al 9-lea Salon internațional de chimie, Zilele tehnice ale Parisului, Zilele de studiu organizate de către centrul de perfecționare tehnică, Adunarea generală a Federației europene de inginerie chimică. La al 9-lea Salon internațional de chimie, deschis în palatul C.N.I.T. pe o suprafață totală de expunere de 60 000 m², a participat un număr foarte mare de firme specializate atît în aparatură de laborator, automatizare și control, cît și în tehnici nucleare, chimie medicală și farmaceutică etc. De un mare interes s-a bucurat prezentarea unor noi aparate de control chimico-analitic al producției. Aceste aparate, începînd cu simple *p*H-metre și terminînd cu aparate complexe de analiză, ca cele de rezonanță magnetică, s-au caracterizat printr-un grad avansat de automatizare. În această privință, cele mai interesante au fost complexele de analiză chimică și biologică prezentate de firma Technicom de la Daumont. De asemenea, în cadrul acestui salon diverse edituri au expus o serie de cărți de specialitate. Printre alte tipuri de exponate, au fost: produse pure și ultrapure, aparaturi și instalații pentru prepararea și finisarea produselor chimice, dispozitive, aparate și instalații automate și electronice de control industrial. S-au prezentat, de asemenea, o serie de materiale și produse rezistente la coroziune, diverse procese tehnologice, materii prime, produse pure biochimice pentru scopuri farmaceutice și veterinare, aparatură specială pentru laboratoarele medicale și farmaceutice. În cadrul salonului, țara noastră a prezentat un stand în care s-au expus: materiale plastice, produse din cauciuc, medicamente de sinteză etc. Salonul s-a bucurat de o largă apreciere din partea specialiștilor. De un deosebit interes din partea participanților au fost considerate „Zilele tehnice ale Parisului". Cu această ocazie au fost prezentate comunicări pe secții, și anume: inginerie chimică, oțeluri speciale, coroziune, materiale plastice, energie nucleară. La această manifestare au participat o serie de specialiști din România. În cadrul secției de inginerie chimică s-au discutat probleme în legătură cu reactorii gaz-solid, ingineria chimică și progresele realizate în ceea ce privește procedeele industriale, cristalizarea, operația unitară a ingineriei chimice. Secția de oțeluri speciale pentru utilizări criogenice a dezbătut probleme privind perspectivele utilizării acestor materiale în diverse domenii ale tehnicii. În secția de coroziune s-a discutat comportarea diverselor metale și aliaje la coroziune. Secția de materiale plastice a avut ca preocupare principală termosensibilitatea și degradabilitatea materialelor plastice. În secția de energie nucleară s-au purtat discuții asupra produselor de fisiune, transuraniene, utilizarea căldurii nucleare pentru diferite procedee metalurgice sau chimice, probleme legate de energia nucleară a mediului.

De un mare succes s-au bucurat „Zilele de studiu" organizate la Centrul de perfecționare tehnică. Cu această ocazie au avut loc „Zilele apei", „Ziua cauciucului", „Ziua consacrată analizei și controlului medicamentelor". În cadrul „Zilelor apei" s-au discutat probleme biologice de epurare a apelor, probleme chimice și fizico-chimice de epurare a apelor. Pentru chimiștii analiști comunicările din cadrul zilei consacrate analizei și controlului medicamentelor, au prezentat un interes deosebit. Dintre comunicările înscrise în program se menționează: contribuția chimiei analitice la farmaco-cinetică, metode radiochimice de control al medicamentelor, utilizarea cromatografiei în fază gazoasă pentru analiza medicamentelor, rezonanța magnetică nucleară în studiul și controlul medicamentelor, aplicarea dicroismului circular în analiza medicamentelor.

Se remarcă faptul că lucrările prezentate în diverse secții au avut un nivel ridicat.

● ● ●

I. Grigoriu

Aplicații ale mașinilor electronice de calcul în industria chimică

Dezvoltarea industriei chimice în Republica Socialistă România a atins stadiul în care activitatea de producție trebuie să fie coordonată cu ajutorul mașinilor electronice de calcul, considerînd centralele și grupurile industriale ca sisteme de producție care interacționează între ele.

Platformele industriale și uzinele chimice trebuie să fie analizate, de asemenea, ca sisteme de producție formate din unirea unor elemente în vederea realizării indicatorilor tehnico-economici aprobați.

Întrucît după dotarea cu calculatoare de gestiune a diferitelor centre indus triale, urmează dotarea cu calculatoare de proces a unor platforme industriale, în cadrul IPRAN s-au făcut analize ale unor sisteme de producție (îngrășăminte chimice, produse sodice etc.)

În prezenta lucrare se prezintă aspecte privind activitatea de analiză a sistemului de producție de produse sodice, care funcționează și se dezvoltă pe etape pentru a acoperi nevoile crescînde de sodă calcinată și de sodă caustică din țară și din străinătate.

La baza analizei sistemului a stat următorul program de lucru:

1) formularea obiectivului studiului de analiză a sistemului;

2) studierea posibilităților de realizare;

3) analiza sistemului de producție;

4) valorificarea analizei sistemului de producție pentru proiectarea calculatorului DL 100 și a modului de integrare în sistemul informațional și de prelucrare automată a datelor de pe platforma industrială.

Conducerea proceselor de producție în uzinele de sodă se face la trei niveluri:

a) dispecerul de producție care coordonează activitatea tehnologică și energetică;

b) analiza indicatorilor tehnico-economici realizați în comparație cu cei aprobați;

c) studiul de marketing și prognoză.

Serviciul tehnic al uzinelor de sodă execută periodic, pe baza unor instrucțiuni, calcule tehnice privind modul de valorificare a materiilor prime și diferitele forme de energie pentru a realiza producția finită într-o anumită perioadă calendaristică.

Aceste instrucțiuni sînt în ultimă esență algoritmele de calcul în analiza periodică a procesului tehnologic, pornind de la bilanțurile de materiale și bilanțurile termice.

Proiectarea mai multor uzine de sodă pentru nevoile proprii și pentru export a necesitat adunarea tuturor datelor tehnico-economice necesare elaborării unui model pentru tehnologia sodei amoniacale.

Cu ocazia elaborării studiilor de profil și a amplasării noilor uzine de sodă destinate exportului au fost elaborate, cu ajutorul institutului de conjunctură, studii de prognoză și pentru produsele sodice.

În colaborare cu Centrul de calcul economic și cibernetică economică, s-a elaborat un studiu de profil și de amplasare a uzinelor de îngrășăminte, care cuprinde o serie de programe (Logis, A și Dinamic) care se pot folosi foarte bine și la studierea profilului și a amplasamentului optim al uzinelor de sodă. Aceste programe au fost testate pe calculatorul IMB 360/40 de la CCECE și cu această ocazie s-a organizat o Bancă de date pentru sistemul de producții a îngrășămintelor chimice.

Din cele expuse se desprinde faptul că, pentru sistemul de producție a sodei calcinate, au fost formulate obiectivele studiului de analiză a sistemului reieșind că există posibilitatea ca în colaborare cu CCECE să se realizeze analiza sistemului de producție folosindu-se calculatorul IMB 360/40.

În studiul sistemului de producție IPRAN a rezolvat următoarele etape:

a) caracterizarea factorilor care condiționează regimul optim al tehnologiei sodei amoniacale după procedeul Solvay;

b) analiza interacțiunii diverselor instalații între ele și a platformei industriale cu centrala electrică de transformare, sistemul energetic național și alte surse de utilități;

c) modelarea sistemului de producție cu ajutorul teoriei grafelor;

d) calculul unei prime soluții în cadrul activității de proiectare a extinderii Uzinei de sodă nr. 2, prin construirea uzinei de sodă nr. 3;

e) analiza influenței asupra sistemului de producție prin construirea Uzinei de sodă nr. 4;

f) analiza periodică a sistemului de producție la capacitatea de producție existentă.

Modelul matematic a fost elaborat în mai multe ipoteze:

1. Model cu cerere deterministă constantă care se poate folosi la etapa studiilor de profil și de amplasare.

2. Model cu cerere deterministă variabilă, care se poate folosi la etapa studiilor tehnico-economice.

3. Model cu cerere aleatorie, care trebuie să fie folosit la conducerea sistemului de producție.

Drept criterii de optimizare au fost folosite cele nominalizate de HCM 900/70 și aprobate de forurile legale la diferite etape de dezvoltare.

Într-o primă etapă se caută a se realiza o suboptimizare folosindu-se drept criteriu indicele de valorificare a sodiului din materia primă de bază — clorura de sodiu.

Se observă că prin aceasta s-a căutat ca să se rezolve primul nivel de decizii, și anume deciziile tehnice sau funcționale.

Ulterior, modelul va fi completat pentru a permite să se ia decizii tactice adică acelea care definesc politica ce trebuie aplicată, de exemplu fabricarea sodei caustice de caustificare sau electrolitice, arderea varului cu cocs sau gaz metan etc.

În etapa finală modelul permite să se ia decizii strategice privind sistemul de producții de la toate uzinele de produse clorosodice din R.S.R. În acest scop, în literatura existentă se citează un model CAMM (Common Business Oriented Langguage Clor alkali Markt Modell), care permite urmărirea conjuncturii cererilor interne și externe de produse sodice, și luarea unor decizii optime pentru întreaga ramură industrială.

Conform metodologiei lui E m a g h r a b y [1], s-a căutat să se reprezinte grafic sistemul de producție specific uzinelor de produse sodice.

Schema tehnologică a fost descompusă în cele patru mari categorii de operații:

a) operații de prelucrare tehnologică;
b) control;
c) transport;
d) depozitare;

În cele ce urmează se vor prezenta numai considerații generale asupra analizei operatiilor tehnologice cu ajutorul următoarelor procedee de evidențiere a structurii sistemelor:

a) schema bloc;
b) graful de semnal;
c) graful de activități;

Tehnologia sodei calcinate și caustice se descompune în mod uzual în blocurile funcționale indicate în anexa 1.

Fiecare bloc funcțional este definit prin funcția lui de transfer care leagă mărimile de ieșire cu mărimile de intrare. În anexa nr. 2 se arată pentru blocul funcțional FCH cuptoare de var modul cum au fost centralizate principalele mărimi care caracterizează un bloc tehnologic în industria chimică, și anume:

a) relațiile stoichiometrice;
b) bilanțul de materiale;
c) bilanțul termic.

Se observă că aceste tabele reprezintă răspunsul blocului funcțional la un impuls unitar de o tonă carbonat de sodiu brut.

Întrucît blocurile funcționale sînt legate în serie și în paralel se poate determina blocul echivalent schemei cu ajutorul relației:

$$X_e(S) = \left\{ \prod_{k=1}^{n} G_k(S) \right\} X_i(S)$$

unde:

X_e (S) este mărimea de ieșire;
X_i (S) — mărimea de intrare;
Π_k — produsul pentru valorile lui K.

Existența reciclărilor obligă să se analizeze o schemă formată din blocuri cu reacție, între care există relația:

$$X_e(S) = {}^{G(S)}/_{1 + G(S) \cdot H(S)} X_i(S) = G_0(S) X_i(S)$$

unde:

H (S) este fluxul reciclat;

G_0 (S) — funcția de transfer a circuitului închis.

Modelul a fost elaborat în ipoteza că funcția de transfer este invariantă; deci, la NIOHIM HARKOV, au fost făcute măsurători pentru a se stabili variația în timp a funcțiilor de transfer pentru diferite blocuri.

Graful de semnal a fost elaborat în ipoteza că există un sistem de ecuații liniare echivalent schemei tehnologice.

Tehnologia sodei calcinate se realizează într-un sistem fizic care se poate descrie prin ecuații diferențiale, care cu ajutorul transformărilor Fourier și Laplace se pot reprezenta prin ecuații algebrice.

Relațiile cantitative dintre variabilele caracteristice structurii sistemului de producție al uzinelor de sodă sînt înscrise în anexa 2, care reprezintă matricele echivalente grafului de semnal.

Aplicînd asupra acestor matrice, a grafelor de semnal, calculele deduse din topologia sistemului, se deduce graful rezidual, care prin matricea lui se folosește ca bază a calculului periodic al tablourilor de fabricație.

Aceste grafuri reduse se pot folosi la compararea diferitelor variante tehnologice la proiectarea instalațiilor chimice; de aceea ele au fost folosite în cadrul modelului, prin transmitanță de la sursă (carieră, salină, CET etc.) pînă la nodul final (depozitele de sodă calcinată și caustică).

Transmitanța capacității de producție de la sursele de materii prime la depozite se calculează cu relația:

$$T = \sum_{J} \Pi_J \frac{\Delta_J}{D}$$

unde:

Π_J este transmitanța fiecărei linii tehnologice;
D — capacitatea totală a buclelor neadiacente;
Δ_J — suma buclelor în funcțiune.

Aceste calcule, după regula lui Mason, se intenționează a se aplica pentru determinarea utilajelor de rezervă.

Grafele de activități au fost folosite pentru programarea producției în ipoteza resurselor limitate, căutîndu-se un regim optim pe baza criteriilor tehnico-economice. În scopul folosirii metodei PERT cost și Resurse în programarea producției din uzinele chimice, s-a modificat metoda drumului critic în sensul considerării blocurilor funcționale ca activități, iar intrările și ieșirile din ele ca evenimente sau faze.

Fluxul tehnologic permite determinarea relațiilor de precedentă care se transmite între faze.

Numerotînd fazele de la sursă la depozit s-a precizat pentru fiecare activitate o capacitate de producție care se folosește aleatoriu avînd o repartiție β;

$$f(y) = k\,(y-a)^{\alpha}\,(b-y)^{\beta}$$

unde:

y este intensitatea de utilizare a capacității instalate;
a — capacitatea maximă;
b — capacitatea minimă;
m — capacitatea cea mai probabilă;
α și β — parametrii distribuiți abaterii.

În aceste ipoteze, capacitatea nominală se determină cu relația:

$$n = \frac{1}{6}\,(a + 4m + b)$$

iar variația capacității de producție se calculează cu expresia:

$$\sigma^2 = \frac{(b-a)^2}{36}$$

În cazul grafului de activitate se poate determina o rezervă de capacitate la faza tehnologică respectivă, și în acest scop s-a scris matricea echivalentă fluxurilor nenegative termice și tehnologice. Într-o etapă ulterioară se intenționează a se folosi aceste relații pentru optimizarea prin metoda programării liniare parametrice.

În prima etapă, modelul permite să se analizeze sensibilitatea sistemului la impuls treapta unitară. Se caută să se determine funcțiile capacitate-cost care precizează capacitatea optimă a sistemului analizat.

Pentru amplasarea noilor uzine de sodă s-a elaborat un model de transport în următoarele variante:

a) interacțiune staționară;
b) interacțiune dinamică.

Pentru această interacțiune dinamică a sistemului de producție sodă calcinată cu piața internă și externă este necesar să existe o bancă de date privind evoluția producției și consumului de produse clorosodice. Această bancă de date este în curs de realizare pe calculatorul IMB 360/140 de la CCELE.

Pentru dirijarea proceselor din industria sodei se propun următoarele etape:

1) înregistrarea datelor de producție;
2) culegerea și analiza datelor de producție;
3) prelucrarea datelor pentru obținerea deciziilor;
4) studierea și optimizarea proceselor tehnologice;
5) control supervisory;
6) control digital direct (DDC).

Înregistrarea datelor de producție se preconizează a se face cu ajutorul a două calculatoare DL 100 — pînă la apariția pe platforma industrială a unui centru de prelucrarea automată a datelor de producție.

Urmînd a se produce în țară un calculator Felix pentru conducerea proceselor de producție, s-a atacat problema SOFTWAR-ului — care cade în sarcina proiectantului și titularului de investiții.

Au fost analizate următoarele limbaje de programare:

1. Fortran;
2. Asambler.

Nu a fost considerată utilă testarea programului ADEP, care înregistrează și prelucrează datele de proces întrucît el este inclus în programul Supervisory de supraveghere Prospro.

Ulterior se intenționează a se testa programul COP de optimizare a proceselor tehnologice neliniare, pînă se verifică gradul de aproximare a unui program liniar.

Calculele tehnico-economice preliminare făcute la Institutul Niohim Harkov (U.R.S.S.) au arătat că introducerea în uzinele de sodă a programului DDC (direct digital control), nu este justificată din punct de vedere tehnico-economic.

Pentru pregătirea introducerii programului PROSPRO au fost testate subprogramele rutină din colecțiile SSP (Scientific subrutine package), care cuprind calculele statice, matriciale și matematice.

IPRAN, a testat pe datele de producție următoarele programe statistice din biblioteca I.M.B.

TALLY, pentru calculul mediei, totalului, abaterii-standard, minimului și maximului variabilelor din procesele tehnologice.

BOUND, pentru selectarea din setul de observații al mașinilor care se includ in intervalul prescris.

TAB, pentru tabularea setului de observații, frecvențelor procentelor lor în clase.

CORF, pentru calcularea ecuațiilor de corelație și a coeficienților produsului momentelor de corelație.

MISR, pentru calcularea mediilor, abaterilor standard, manometrelor de ordinul trei și patru, coeficienților de corelație și regresie și erorilor standard ale coeficienților de regresie.

MULTR, pentru analiza în regresie multiplă pentru o variabilă dependență și un set de variabile independente.

KOLMO, pentru verificare, cu ajutorul testului Kolmogorov — Smirnov dacă un șir de variabile aleatori urmează o distribuție care nu diferă de o distribuție teoretică anumită.

Se intenționează testarea sistemului Time Sharing (TSX System și a sistemului Multiprogramare (MPX Muttiprograming executive operating system).

Programul de supraveghere și de conducere a procesului Prospro a fost propus spre utilizare după efectuarea unui studiu de aplicare, care a cuprins următoarele aspecte:

1) definirea obiectelor automatizării;
2) soluționarea algoritmelor de reglare și de conducere automate;
3) stabilirea modelelor matematice;

Programul Prospro operează sub controlul sistemului TSX și pentru aplicații a fost necesar să se rezolve următoarele probleme:

1) întocmirea fișelor de specificații ale parametrilor;
2) elaborarea structurii logice a programului la nivel de organigramă.

Deoarece aplicarea urmează a fi făcută folosindu-se cartele perforate și calculatorul IMB 360140, în 1971 se vor face următoarele testări:

1) filtrarea parametrilor de controlat;
2) conversiunea parametrilor în unităţile fizice;
3) stabilirea relaţiilor simple ca stare la baza algoritmului din cadrul tabloului de fabricaţie.
4) limitele de variaţie a parametrilor;
5) acţiunile specifice în cazul depăşirii limitelor;
6) mesaje ce se vor imprima pentru operator şi dispecer;
7) modificări prescrise buclelor de reglare;

Pentru aplicarea programului PROSPRO a fost necesară analiza parametrilor tehnologici şi clasificarea lor în trei categorii:

a) variabile de referinţă (de exemplu randamentul în sodice etc.);

b) variaţiile perburatoare măsurabile (de exemplu, temperatura apei de răcire);

c) variabile de comandă (de exemplu debitul de gaz de la compresoarele de bioxid de carbon).

Stadiul actual al automatizării uzinelor de sodă se bazează pe acţiunea directă a operatorilor la vanele de reglare şi pe fixarea unei valori de acţionare la regulatoare.

Programul PROSPRO este destinat determinării valorilor de acţionare a regulatoarelor pentru menţinerea parametrilor la valorile prescrise şi se compune din trei programe principale care se desfăşoară sub controlul unui supervizor.

— PTV, programul de tratare a variabilelor;
— PCC, programul de calcul al comenzilor;
— PIL, programul de intrerupător logic;

Se utilizează şi următoarele programe auxiliare:
— parcurgerea intrărilor analogice;
— prefiltrare;
— compararea parametrilor;
— repartiţia activităţilor în timp;

Fiecărei variabile i se asociază zece valori:
1) valoarea actuală;
2) valoarea de referinţă;
3) valoare medie;
4) valoare precedentă;
5) limita superioară a parametrului;
6) limita inferioară a parametrului;
7) limita superioară de funcţionare normală;
8) limita inferioară de funcţionare normală;
9) valoarea maximă a diferenţei între două valori consecutive ale variabilei;
10) valoarea maximă admisă pentru comandă.

Programul de calcul se bazează pe determinarea simultană a cinci variabile de comandă în funcţie de starea actuală a procesului, prin rezolvarea ecuaţiilor de tipul:

$$O = F_1 \cdot \Delta T + F_2 \cdot \Delta M + F_3 \cdot \Delta P + F_4 \cdot \Delta V_1 + + F_5 \cdot \Delta V_2 \cdot + F_6 \cdot \Delta V_3$$

unde:

ΔT este diferenţa dintre valoarea actuală a variabilei de referinţă şi valoarea prescrisă;
ΔM — acţiunea asupra variabilei de comandă;
ΔVi — variaţia mărimilor perturbatoare;
Fi — coeficienţi.

Pentru optimizare se preconizează folosirea modelelor de programare liniară LPC, LPS şi LPA aplicate indicatorilor tehnico-economici din anexa 3.

★

Anexa 1

BLOCURILE FUNCŢIONALE DIN TEHNOLOGIA SODEI

SODĂ CALCINATĂ

AB — absorber
CC — distilaţia mică
CL — coloane de carburatoare
DCB — debicarborator
DS — distilator
DVCH — dizolvator var
FCH — cuptor de var
FLR — filtru rotativ
LV — spălător
PG — compresor
PLM — saturator de var
RG — răcitor
RH — resofer
CD — condensator
RSA — răcitor saramură amoniacală
SB — spălător scruber
SHT — calcinator
ES — purificare saramură

SODĂ CAUSTICĂ

CST — caustificator
DC — decantor
DV — dizolvator
EV — evaporator
PCS — baterie de topire sodă

Anexa 2

FIŞIER DATE TEHNOLOGICE

BLOC FUNCŢIONAL FCH CUPTOARE DE VAR

A. *REACTIVI*

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$
1061,6 594,8 466,8 kg
106,0 kmol
$I_R = +43{,}350 \times 106{,}0 = +459{,}780$ kcal

$$C + O_2 = CO_2$$
67,0 178,5 245,5 kg
5,6 kmol
$I_R = -94{,}450 \times 5{,}6 = -528{,}900$ kmol

B. *BILANȚ DE MATERIALE*

	Intrări					Ieșiri		
	Calcar	Albe	Cox	Aer	Total	Var	Gaz	Total
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$CaCO_3$	1097,2	30	—	—	1127,2	65,6	—	65,6
CaO	—	—	—	—	—	594,8	—	594,8
$R_2O_3+SiO_2$	45,7	—	—	—	45,7	45,7	—	45,7
C	—	—	67,0	—	67,0	—	—	—
H_2O	—	—	6,3	—	6,3	—	6,3	6,3
CO_2	—	—	—	—	—	—	712,3	712,3
Cenușe	—	—	11,0	—	11,0	11,0	—	11,0
N_2	—	—	—	619,7	619,7	—	619,7	619,7
C_2	—	—	—	188,1	188,1	—	9,6	9,6
Total	1142,9	30,0	84,3	807,8	2065,0	717,1	1347,9	2065
°C			20			50	140	—

C. *BILANȚ TERMIC*

	Intrări	Ieșiri
Calcar cocs	48,00	—
Aer	37,80	—
Ardere cocs	528,900	—
Var	—	6,800
Gaz	—	47,700
Reacții endoterme	—	459,780
Pierderi	—	23,180
Total	537,460	537,460

D. *PARAMETRI PRESCRIȘI ȘI MĂSURAȚI*

	Cod	Parametru	Valoare	U/M
Calcar	101	Debit orar	m	
	102	CaO	500	kg/t
	103	MgO	15	kg/t
	104	CO_2	m	
	105	SO_3	m	
	106	SiO_2	60	kg/t
	107	R_2O_3	13	kg/t
	108-umiditate		m	
Cocs	109-debit orar		m	
	110-cenușe			kg/t
	111-volatile			kg/t
	112-umiditate			kg/t
	113-putere calorifică			kcal/kg
Var	114	CaO		kg/t
	115	$CaCO_3$		kg/t
	116	$CaSO_4$		kg/t
	117	MgO		kg/t
	118	SiO_2		kg/t
	119	SiO_2		kg/t
	120	R_2O_3		kg/t

	Cod	Parametru	Valoare	U/M
Aer	121	presiune	mm	Ca
Gaze	122	CO_2	40—42	%
	123	CO	0,3	%
	124	O_2	0,3	%
	125	temperatură	100—130	°C
	126	presiune	1—5	mmCA
Apa	127	debit	m	m^3/h
	128	temperatura		°C
Lapte var	129	Ca	80	DN
	130	Mg		DN
	131	CO_3		DN
	132	SO_4		DN
	133	SiO_2		DN
	134	R_2O_3		kg/m^3
	135	temperaturi	100	°C
Albe	136	debit		t/h

Anexa 3

INDICATORII TEHNICO-ECONOMICI

Cod — indicatorul tehnico-economic;
01. — valoarea investiției;
02. — valoarea de construcții montaj;
03. — capacitatea de producție;
04. — investiția specifică;
05. — valoarea materiilor prime și auxiliare;
06. — consumuri specifice;
07. — prețul de cost;
08. — cheltueli de producție la 1000 lei producție marfă;
09. — acumulări anuale;
10. — rentabilitatea;
11. — numărul de salariați;
12. — productivitatea muncii;
13. — durata de recuperare a investiției;
14. — eficiența fondurilor fixe;
15. — eficiența la export a producției.

C. A. L. Negulescu, Carmen Georgescu, E. Cute, Elisabeta Korody,
A. Munteanu și T. Crișan

ASPECTE PRIVIND EPURAREA APELOR UZATE DE LA O UZINĂ PETROCHIMICĂ

Ritmul înalt al industrializării țării noastre a făcut ca în ultimele cincinale pe teritoriul țării să apară numeroase obiective industriale. Această dezvoltare impetuoasă a implicat și unele probleme complexe, legate de poluarea mediului înconjurător, datorită deșeurilor solide, lichide, gazoase, rezultate din procesul de fabricație.

Această lucrare are drept scop descrierea experienței existente în ceea ce privește epurarea apelor uzate de la o uzină cu profil petrochimic și a studiilor efectuate pentru mărirea eficienței epurării lor.

Apele uzate sînt rezultate de la instalațiile industriale ce concură la fabricarea cauciucului, fenolului, acetonei și polistirenului. Ele au aspect ușor opalescent, cu conținut bogat de peliculă, miros puternic de hidrocarburi; în tabela 1 se prezintă principalele caracteristici fizico-chimice ale acestor ape.

Stația de epurare a apelor uzate este alcătuită din treapta mecanică și treapta biochimică (fig. 1). Apele uzate colectate de la instalațiile tehnologice ale uzinei intră în bazinul de separare a reziduurilor petroliere, sînt pompate în bazinele de omogenizare — decantare, de unde sînt repompate în treapta biochimică. În aerofiltre, materia organică este transformată în produse de oxidare inofensive. Apa filtrată trece în decantoarele secundare, unde se depune nămolul format din fragmentele de peliculă biologică antrenată din aerofiltre. Apa limpezită este evacuată în emisar, iar nămolul este pompat în metantancuri; nămolul fermentat este trimis la platformele de deshidratare, iar apa de nămol este recirculată în bazinul de aspirație al pompelor, ce alimentează aerofiltrele (B_2).

Eficiența stației de epurare descrise este în medie de circa 55% (exprimată în CCO), circa 90% (exprimată în CBO_5) și de 70% (exprimată în materii în suspensie).

Condițiile de evacuare în emisar a apelor epurate, rezultate dintr-un studiu de protecția calității apei pe întregul bazin hidrografic, nu se pot respecta în condițiile actuale de funcționare a stației. Din această cauză, s-a impus necesitatea măririi eficienței stației de epurare.

Tabela 1

Caracteristica		Intervalul	Valoarea medie statistică
*p*H	—	6,5—8,6	—
Materii în suspensie	mg/l	200—300	—
(CCO-bicromat)	mgO_2/l	600—1100	855
CBO_5	mgO_2/l	150—500	304
Fenol	mg/l	1—6	3,7
Cupru	mg/l	0—0,27	—
Crom	mg/l	0—0,57	—

Studii de laborator

Cercetările privind mărirea eficienței epurării s-au axat pe două metode principale, și anume:

— introducerea unei trepte suplimentare de epurare biochimică;

— introducerea unei trepte terțiare de epurare mecano-chimică.

Pentru introducerea treptei suplimentare de epurare biochimică autorii și-au propus să reproducă la scară de laborator fluxul tehnologic din stația industrială, fără introducerea aerofiltrelor. Astfel, epurarea biochimică studiată în laborator s-a rezumat la aerarea apei reziduale cu nămol activat.

Cercetările privind introducerea treptei suplimentare de epurare biochimică s-au efectuat în mai multe variante.

Pentru asigurarea condițiilor normale care să asigure desfășurarea proceselor caracteristice epurării biochimice s-au prevăzut cantitățile necesare de săruri biogene; duratele de aerare experimentate au variat între 1 și 9 zile.

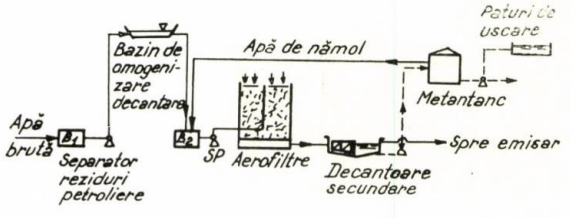


Fig. 1. Schema de principiu a stației de epurare a apelor uzate de la o uzină petrochimică.

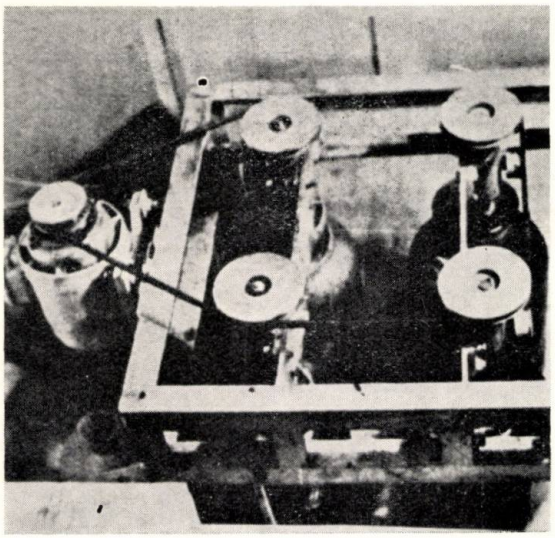


Fig. 2. Instalație de laborator pentru aerarea apelor uzate cu nomol activat.

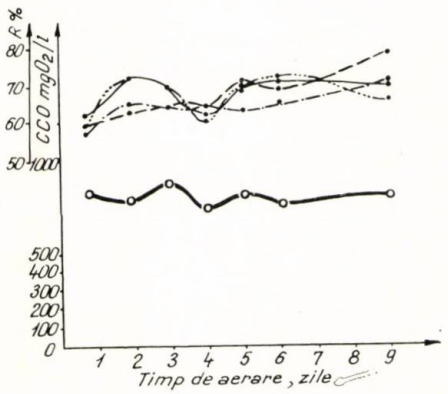


Fig. 3. Variația randamentului de epurare a substanțelor organice (CCO-bicromat) în diferitele variante de aerare cu nămol activat:
CCO — apă brută; ——— randament varianta I; ——— ··· randament varianta II; — · — randament varianta IIIA; — — randament varianta IIIB.

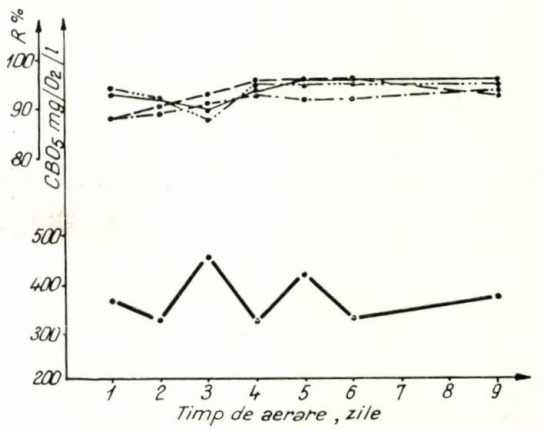


Fig. 4. Variația randamentelor de epurare a substanțelor organice exprimat prin CBO_5 în diferite variante de aerare cu nămol activat:
——— varianta I; ——— ·· varianta II; — · — · varianta IIIA; — — — varianta IIIB.

Într-o primă variantă (I), apa brută a fost aerată împreună cu nămolul activat format în instalația de laborator (fig. 2); într-o a doua variantă (II), s-a adăugat în plus și nămol biologic recoltat de la evacuarea din decantoarele secundare ale stației de epurare, în proporția corespunzătoare cantității de nămol rezultate în stație. În alte două variante (III A și III B), s-a studiat epurarea biochimică a apei brute, amestecată în diferite proporții cu apă menajeră, ținîndu-se seama de o eventuală epurare în comun a apelor uzate industriale cu apele uzate orășenești (III A raport 1:1 și III B raport 5:1).

În ceea ce privește introducerea unei trepte terțiare de epurare mecano-chimică, s-a experimentat epurarea cu sulfat de aluminiu, cu sau fără adaos de lapte de var, a apelor trecute prin aerofiltrele stației.

În toate variantele care au inclus aerarea apei, aceasta s-a făcut în vase de laborator cu agitatoare mecanice de suprafață. Zilnic s-a urmărit eficiența de epurare a instalației de laborator, prin controlul *p*H-ului, temperaturii, materiei în suspensie, materiei organice (CCO, metoda bicromat, CBO_5), oxigenului dizolvat, sărurilor biogene, iar periodic al cuprului, cromului, fenolului. La nămolul activat s-a determinat periodic indicele Mohlmann (tabela 2).

În figurile 3 și 4 sînt ilustrate rezultatele experimentărilor în variantele studiate, privind eficiența exprimată în CCO, metoda bicromat și CBO_5.

Din figura 3 pentru variantele studiate se constată diferențe mici în ceea ce privește eficiența instalației de epurare fără ca aceasta să fie influențată prea mult de mărirea timpului de aerare; valorile medii sînt cuprinse, pentru toate variantele, între 60 și 70%. Reiese că la două zile de aerare se atinge un ma-

Tabela 2

Varianta studiată	Caracteristici				
	cupru	crom	fenol	indice Mohlmann ml/g	materii în suspensie, mg/l
Varianta I	0,018—0,180	0,010—0,180	0,237—0,480	40—72	103—297
Varianta II	0,032—0,140	0,005—0,038	0,170—0,430	41—77	113—307
Varianta III*A*	0,033—0,150	0,0075—0,045	0,217—0,425	18—40	96—237
Varianta III*B*	0,023—0,06	0,006—0,093	0,19—0,31	29—60	94—259

ximum de 73%, valoare care este superioară aceleia obținute în stația de epurare; prelungirea duratei de aerare pînă la nouă zile mărește numai cu cîteva procente eficiența epurării, în cazul variantei III B ajungînd la 78%, ceea ce nu justifică dimensionarea unei instalații de epurare ca atare.

Urmărind eficiența epurării biochimice exprimată în CBO_5 (fig. 4), se constată de asemenea o apropiere a rezultatelor obținute pentru variantele studiate; la două zile de aerare, valoarea medie a randamentului este de 92%, iar mărirea duratei de aerare la nouă zile ridică valoarea randamentului pînă la 96%.

Valorile CBO_5 ale efluentului în instalația de laborator sînt de 10—20 mgO_2/l, iar ale CCO de 210—270 mgO_2/l, ceea ce atestă existența unor substanțe organice nebiodegradabile.

Aprecierea posibilităților reale de mărire a eficienței stației de epurare, prin introducerea unei trepte suplimentare de epurare biochimică, se va face în viitor prin cercetarea, pe instalații-pilot, a treptei de aerofiltre și nămol activat, în cadrul aceluiași flux tehnologic.

Epurarea terțiară a efluentului stației industriale, prin coagulare cu sulfat de aluminiu în diferite doze, a indicat un maximum de eficiență de 75% la doza de 40 mg/l $Al_2(SO_4)_3$ (fig. 5). Alcalinizarea prealabilă cu lapte de var a mărit, întrucîtva, eficiența pînă 78%, la aceeași doză de coagulant.

Deci, se pot atinge și pe această cale eficiențe asemănătoare cu acelea obținute prin epurarea biochimică cu nămol activat. Consumurile de reactivi, însă, ridicate și volumul de nămol mărit, fapt ce ar necesita spații de fermentare suplimentare, determină ca acest mod de epurare să fie dezavantajos din punct de vedere economic.

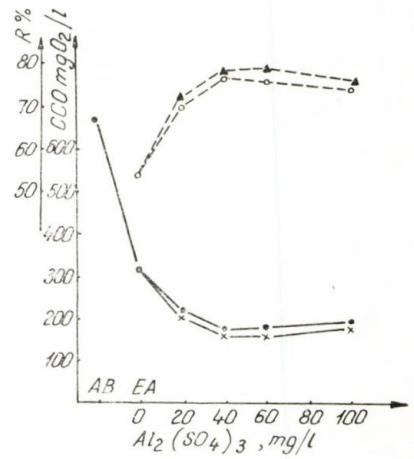


Fig. 5. Variația eficienței medii de epurare (CCO) prin coagularea apelor la ieșirea din aerofiltre:

AB — apă brută; *EA* — apă ieșire aerofiltru; ● ——— CCO mgO_2/l la coagulare cu $Al_2(SO_4)_3$, x ——— CCO$mg\ O_2/l$ la tratare cu lapte de var urmată de coagulare cu $Al_2(SO_4)_3$; O ——— randament de coagulare cu $Al_2(SO_4)_3$; ▲ ——— randament la tratare cu lapte de var și coagulare cu $Al_2(SO_4)_3$.

Concluzii

1. Stația de epurare a apelor industriale uzate de la uzina studiată, de tip mecano-biochimic, realizează în medie o eficiență de epurare de circa 55% (exprimată în CCO) și 90% (exprimată CBO_5).

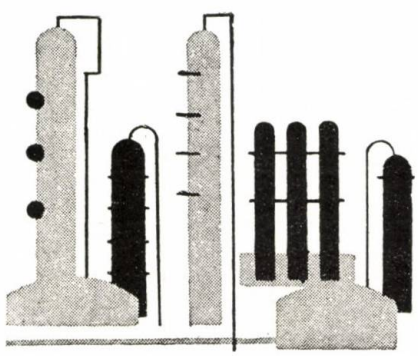
2. Studiile de laborator efectuate au arătat că introducerea epurării biochimice cu nămol activat, cu o durată de aerare de 2 zile, poate mări randamentul de epurare (exprimat în CCO) de la 55 la 75%.

3. Mărirea eficienței epurării a putut fi realizată și pentru amestecul proporțional de ape uzate industriale și orășenești, în care caz se remarcă avantajul însămînțării continue a treptei de epurare biochimică cu microorganismele necesare desfășurării normale a procesului.

4. Aceeași mărire a eficienței epurării s-a obținut și prin tratare cu coagulant [$(Al_2\ SO_4)_3$ 40 mg/l și alcalinizare prealabilă)] a efluentului aerofiltrelor.

Bibliografie

1. * * * Epurarea biologică a apelor reziduale din industria chimică Ocistka proizvodstvennîh stocinîh vod, Ed. Himia, Leningrad, 1967 p. 281—327.
2. Rogovskaia, T. I. Biohimiskaia ocistka stocînîh vod. predpriatii himiceskoi promșlenosti, Gostroizdat, 1962, p. 176.
3. Munteanu, A., Cute, E., Godeanu, S., Eminovici, A. și Murgoci, C. Epurarea apelor uzate de la fabricarea cauciucului sintetic, Studii ISCH de protecția și epurarea apelor, IX, — București, 1967.
4. * * * GIOB — ISCIFGA. Referat de sinteză asupra cercetărilor privind posibilitățile de reducere cu minimum 80% a substanțelor organice (CCO metoda bicrimat) din apele uzate evacuate de la Uzina de cauciuc și produse petrochimice din Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej, 1969.
5. * * * GIPB — ISCIFGA, Asistență tehnică și cercetări de laborator și stație-pilot ale posibilităților de mărire a eficienței stației de epurare Jevreni, 1970.



✧ ✧ ✧ SCURTE COMUNICĂRI ✧ ✧ ✧

T. László: **Dispozitiv pentru cristalizare dirijată**

Cristalizarea în scop preparativ sau analitic necesită, în anumite cazuri, o dirijare specială. Acest lucru este necesar îndeosebi la recuperarea unor substanțe organice din soluții foarte diluate (cîteva mg %), ca în cazul unor soluții de carotinoide. Condiția esențială impusă procesului de cristalizare este ca substanța depusă în urma evaporării să poată fi colectată cu mijloace mecanice de pe o suprafață cît mai mică. În consecință evaporarea trebuie dirijată în așa fel, încît volumul soluției supuse evaporării într-o șarjă să fie cît mai mic și să poată fi reglat după dorință.

Întrucît condițiile impuse unei astfel de evaporări necesită supravegherea permanentă a procesului de evaporare și completarea manuală a dizolvantului evaporat, a fost conceput și construit un dispozitiv din sticlă care asigură completarea automată a volumului soluției la un nivel constant dorit în vasul de evaporare.

Dispozitivul de alimentare automat trebuie să asigure un nivel cît mai constant în vasul de evaporare, precum și o completare cît mai lentă a soluției evaporate — de preferință în picături — și evitarea, pe cît posibil, a amestecării masei de lichid din vasul de evaporare cu ocazia completării soluției evaporate.

Dispozitivul realizat și descris în continuare corespunde într-o măsură satisfăcătoare acestor cerințe.

Descrierea dispozitivului; date tehnice

Dispozitivul este format dintr-un recipient de sticlă susținut de un suport, care la rîndul lui este fixat pe un stativ metalic și poate fi deplasat pe direcție verticală cu ajutorul unei cremaliere cu roți dințate, prevăzută cu un buton de manevrare. Vasul

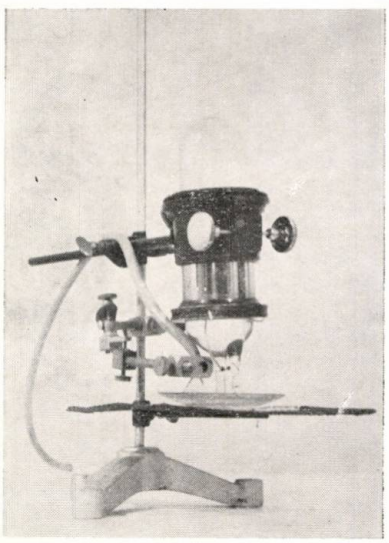


Fig. 1. Instalația completă.

de evaporare este și el fixat de stativ (fig. 1) cu ajutorul unui inel metalic.

Ca vas de evaporare poate servi o capsulă de porțelan sau de sticlă de formă și mărime corespunzătoare (diametrul fiind de 5—10 cm, după caz).

Recipientul (fig. 2) are o formă cilindrică și este prevăzut în partea de jos cu două

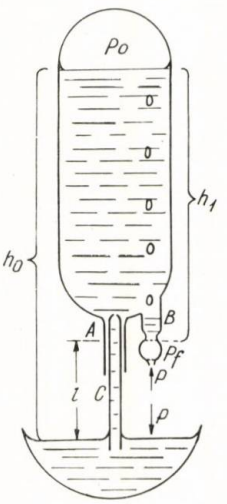


Fig. 2. Schema dispozitivului:
A,B — tuburi fixe; *C* — tub mobil pentru reglarea lungimii *l*; *pf* — presiunea superficială; *p* — presiunea atmosferică; p_0 — presiunea în recipient a aerului și a vaporilor de dizolvant.

tuburi. Tubul *A* are o poziție centrală și conține un tub de sticlă mai subțire (*C*) al cărui diametru exterior *C* este aproape egal cu cel interior al tubului *A*. Tubul *B* are o gîtuitură la o distanță de aproximativ 1 cm de la capătul de jos și se termină cu un orificiu de circa 1 mm diametru.

Lungimea globală a tubului *A* poate fi modificată prin mișcarea tubului *C*, respectiv prin folosirea de tuburi de diferite lungimi, în funcție de soluțiile cu care se lucrează. Recipientul confecționat are următoarele dimensiuni: diametrul: 5—10 cm; lungimea: 25,0 cm, lungimea tubului *A*: 3,5 cm, lungimea tubului *B*: 3,0 cm, diametrul interior al tubului *A* și *B*: 0,54 cm; lungimea tubului *C*: 5,0, respectiv 8,5 cm; diametrul interior al tubului *C*: 0,33 cm. Orificiul superior al tubului *C* este îngustat, în așa fel ca diametrul deschizăturii rămase să fie de 1,5—2,0 mm. Tubul interior *C* poate fi fixat în tubul *A* prin răsucire, datorită faptului că tuburile de sticlă nu au, în general, secțiuni perfect circulare.

Funcționarea și utilizarea dispozitivului

Funcționarea dispozitivului este determinată de lungimile și diametrele tuburilor *A*, *B* și *C*, de diametrele orificiilor de intrare ale tuburilor *B* și *C*, respectiv de raportul dintre acești parametri. O dată cu scăderea nivelului soluției din vasul de evaporare, presiunea totală din recipient — compusă din presiunea aerului și a vaporilor închiși și din presiunea coloanei de lichid din tubul *A*, respectiv *C*, se va schimba puțin din cauza creșterii temporare a înălțimii lichidului. Ca urmare a acestui fapt, prin tubul *C* se va scurge o cantitate mică de soluție și va apărea un efect de sifonare, iar prin tubul *B* — la capătul căruia s-a format un fel de ventil de lichid cu bulă — vor pătrunde bule de aer pînă la egalarea presiunii interioare cu cea din exterior. Concomitent, suprafața soluției din vasul de evaporare ajunge din nou la nivelul inițial.

Lungimea liberă necesară tubului *C* variază în funcție de tensiunea superficială a dizolvantului și poate fi exprimată matematic. Presiunea exterioară, atmosferică, este egalată în recipient de o presiune care pentru tubul *A*—*C* poate fi exprimată prin formula: $p = p_0 + h_0\gamma$, iar pentru tubul *B*—prin formula: $p = p_0 + h_1\gamma + p_1$, unde *p* este presiunea atmosferică, p_0 — presiunea aerului și a vaporilor de dizolvant din recipient, h_0 — înălțimea coloanei de lichid din recipient prin tubul *C*, h_1 — înălțimea coloanei de lichid prin tubul *B*, γ — greutatea specifică a soluției, *pf* — presiunea superficială rezultată din tensiunea superficială la orificiul de intrare al tubului *B* (fig. 2):

$$pf = \frac{F}{S}$$

$$F = 2\ \pi\ r\sigma$$

$$S = r^2\pi$$

unde:

S este suprafața orificiului de intrare al tubului *B*;
F — forța rezultată din tensiunea superficială;
r — raza orificiului de intrare al tubului *B*;
σ — tensiunea superficială a soluției, respectiv a dizolvantului.

$$pf = \frac{2\pi r\sigma}{\pi r^2} = \frac{2\sigma}{r}$$

$$h_0\gamma = h_1\gamma + \frac{2\sigma}{r}$$

$$(h_0 - h_1)\gamma = \frac{2\sigma}{r}$$

$h_0 - h_1 = l$ — lungimea liberă a tubului *C* (respectiv *A* + *C*)

$$\boxed{l = \frac{2\sigma}{r\gamma} \cdot C \text{ cm}}$$

C este o constantă caracteristică dispozitivului, valoarea ei este în funcție de parametrii tuburilor *A*, *B* și *C* și este apropiată de 1. Pentru probele practice, valoarea ei nu trebuie să fie luată în considerare, întrucît dispozitivul prezintă multiple posibilități de reglare. Reglarea dispozitivului în funcție de tensiunea superficială a diferiților dizolvanți, precum și reglarea ritmului de scurgere a soluției și a sensibilității în menținerea nivelului constant

se execută, între anumite limite, prin deplasarea tubului *C* în *A* și a întregului dispozitiv de-a lungul cremalierei.

În cazul dizolvanților cu tensiuni superficiale mult diferite între ele, tubul *C* poate fi schimbat, utilizîndu-se altul cu o lungime și un diametru interior corespunzător. Valoarea lui *l* la dispozitivul realizat de autori este de 1,6 cm pentru alcool și 3,7 cm pentru apă. Sensibilitatea cea mai mare în menținerea nivelului constant variază între 0,1 și 0,3 cm (alcool, respectiv apă).

Umplerea recipientului se face cu o micropîlnie prin tubul *A*, în urma îndepărtării tubului *C*, care apoi este reintrodus cu orificiul îngustat și este reglat la lungimea necesară unei bune funcționări.

În timpul funcționării, dispozitivul se păstrează la o temperatură aproximativ constantă și este ferit de orice trepidație.

Pentru accelerarea evaporării dizolvanților organici la temperatura camerei, deasupra nivelului soluției din vasul de evaporare se poate fixa o pîlnie mică, care este în legătură cu o trompă de apă și este prinsă într-o clemă flexibilă, în vederea reglării precise a înălțimii ei (fig. 1).

Dispozitivul descris poate fi folosit și în cazul cînd se urmărește o cristalizare fracționată a unui amestec format din două substanțe cu solubilități destul de diferite în dizolvantul folosit. În cazul acesta, volumul constant al soluției din vasul de evaporare va fi ales în așa fel, încît să asigure — după evaporarea plusului de dizolvant din volumul inițial — realizarea unei suprasaturări la temperatura evaporării pentru componentul cu solubilitate mai mică. În acest caz, în recipientul dispozitivului, din soluție se introduce numai cantitatea corespunzătoare diferenței dintre volumul inițial și cel de suprasaturare.

În felul acesta poate fi realizată separarea în stare pură numai a componentului cu solubilitate mai mică, eliminînd astfel recristalizarea lui.

În cursul experiențelor, s-a constatat că unele substanțe — dacă forma și dimensiunile vasului de evaporare sînt corespunzătoare — formează la sfîrșitul evaporării, în funcție de solubilitatea lor, fîșii distincte și separabile pe peretele interior al acestuia. Acesta este cazul, de exemplu, al unei soluții metanolice de astacină mai puțin pură sau al unui extract de pigmenți foliari. În cazul astacinei în fîșia superioară se depune forma cea mai pură în stare cristalină, iar cea mai impură, respectiv impuritățile — avînd solubilitate mai mare — se găsesc la fundul vasului. Între cele două extremități se găsesc fracțiuni cu solubilități intermediare.

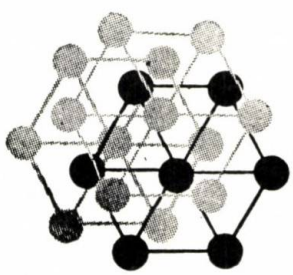
Uniformitatea și puritatea substanței depuse în diferitele zone se pot verifica prin cromatografia pe strat subțire (ca la carotinoide).

În cazul cînd se urmărește o astfel de fracționare a substanțelor din soluție prin evaporare, este necesar, în general, ca suprafața acoperită a vasului cu soluție să fie cu ceva mai mare decît în cazul întrebuințării dispozitivului în scop de cristalizare simplă.

La utilizarea dispozitivului pentru astfel de fracționări, uneori trebuie micșorată cu cîțiva milimetri lungimea *l* prin reglarea tubului *C*. (La exemplarul confecționat, de exemplu, *l* va fi de 14—16 mm). În acest caz, pentru evaporare se va folosi o sticlă de ceas sau un vas Petri de dimensiuni corespunzătoare, în funcție de natura, numărul și concentrația componenților de separat din soluție. Dacă se urmărește o evaporare în prize mici (chiar picătură cu picătură) se micșorează lungimea *l* pînă ce soluția iese prin tubul *C* numai în picături și se aduce orificiul acestuia în contact direct cu fundul vasului de evaporare. În acest caz ca suport pentru vasul de evaporare se folosește o sită de azbest așezată pe un inel metalic, asigurîndu-se astfel o elasticitate în susținerea vasului (fig. 1).

Suportul cu cremalieră poate fi rotit în jurul brațului cu care se fixează de stativ, în scopul unei posibilități mai bune de manevrare a dispozitivului la pornirea experienței.

Dacă se utilizează un vas Petri ca vas de evaporare, acesta trebuie să stea perfect orizontal.



Am reținut pentru dumneavoastră

Producția de acrilonitril este prevăzută a crește pe plan mondial, în următorii cinci ani, cu indici diferiți, de la o țară la alta. Pentru S.U.A., previziunile pentru perioada 1970—1975 indică un indice de creștere mediu anual de 9—10% și o scădere a prețului de vînzare de 10—20%.

În ordine cronologică procedeele de fabricare a nitrilului acrilic sînt următoarele:

— prin deshidratarea etilencianhidrinei, care la rîndul ei se obține din etilenoxid și acid cianhidric;

— prin adiția acidului cianhidric la acetilenă;

— prin reacția dintre oxid de azot și propilenă în prezența oxidului de argint pe suport de silice drept catalizator, la temperatura de 500°C;

— prin oxidarea catalitică cu aer a propilenei și amoniacului.

Dintre acestea, ultimul, în diferite variante tehnologice, cîștigă cel mai mult teren.

Fabricarea acrilonitrilului din propilenă și amoniac este industrializată în prezent în patru variante tehnologice, și anume:

— Procedeul Sohio în care procesul decurge în pat fluidizat. Catalizatorul folosit inițial era alcătuit din oxizi de bismut, cobalt și molibden, precum și molibdați de bismut și cobalt. Mai recent Sohio a pus la punct un nou catalizator pe bază de uraniu, care asigură performanțe superioare ce permit creșterea capacității de producție cu 20—30%.

Cantitățile de produse finite pe tona de propilenă sînt date în tabela 1.

Tabela 1

	Catalizator vechi	Catalizator nou
Acrilonitril	0,8	1,01
Acetonitril	0,10	0,09
Acid cianhidric	0,15—0,20	0,08

Puritatea produselor finite este: 99% pentru acrilonitril și pentru acetonitril și 98% pentru acid cianhidric. În ceea ce privește calitatea propilenei este necesar ca aceasta să nu conțină hidrocarburi superioare. Procedeul permite un grad ridicat de valorificare a materiilor prime, compoziția gazelor reziduale din instalație fiind următoarea:

Azot	90%
$CO - CO_2$	60%
Propilenă	1,5%
Propan	1,5%
Apă și oxigen	1,0%

Amoniacul nereacționat este absorbit în acid sulfuric și utilizat sub formă de sulfat de amoniu ca îngrășămînt sau în acid acetic, cu formare de acetat de amoniu și descompunerea termică a acestuia pentru recuperarea amoniacului.

Propilena și amoniacul în stare de vapori sînt amestecate cu aer și abur și introduse în reactorul catalitic, la temperaturi pînă la 500°C, împreună cu produsele reciclate. Din reactor produsele rezultate sînt răcite și spălate cu apă pentru reținerea substanțelor organice. Acrilonitrilul brut obținut în apă este separat sub formă de azeotrop cu 12% apă și apoi purificat în continuare. Costul unei instalații de 50 000 t/an acrilonitril este estimat la 15,4 milioane dolari, iar al unei instalații de 100 000 t/an la 23 milioane dolari.

Cheltuielile de fabricație pentru ambele variante de capacitate, pe noul catalizator, iar în cazul instalației de 50 000 t/an și pe ipoteza vechiului catalizator sînt date în tabela 2.

Din examinarea acestei tabele rezultă că diferența de preț de cost dintre acrilonitrilul obținut pe baza catalizatorului nou și a celui vechi este determinată de îmbunătățirile de randament, respectiv de reducerea consumurilor specifice.

În ceea ce privește influența capacității de producție asupra prețului de cost trebuie remarcat, după datele publicate, că reducerea prețului de cost cu circa trei dolari pe kilogram se datorește în principal reducerii cheltuielilor de întreținere și de amortizare, cheltuielile de manoperă specifică fiind surprinzător mai mari în cazul instalațiilor mai mari decît în cazul instalațiilor mai mici.

Tabela 2

	Costuri în dolari pe kilogram		
	Instalația de 50 000 t/an		100 000 t/an
	catalizator nou	catalizator vechi	catalizator nou
Materii prime	9,41	11,81	9,41
Utilități	1,93	1,93	1,93
Manoperă directă	0,55	0,55	0,63
Manoperă indirectă	0,83	0,83	0,96
Întreținere	1,54	1,54	1,14
Amortizare	3,08	3,08	1,15
Total preț cost	17,34	19,74	14,22

Un alt procedeu mai puțin răspîndit de obținere a acrilonitrilului din propilenă și amoniac a fost pus la punct de British Petroleum în colaborare cu Ugine. Procedeul folosește un catalizator pus la punct de Distillers, în strat fix. În acest procedeu gazele rezultate din reacție sînt trecute la absorbție pentru separarea produselor organice, care, la rîndul lor, sînt separate cu ajutorul unor coloane în acrilonitril, acid cianhidric și acetonitril.

Procedeul Montecatini-Edison folosește un catalizator pe bază de pămînturi rare și molibden, în strat fluidizat. În acest procedeu, după evacuarea gazelor de reacție din reactor are loc o spălare a acestora cu acid sulfuric pentru recuperarea amoniacului sub formă de sulfat de amoniu și apoi spălarea cu apă pentru reținerea substanțelor organice. Acestea sînt supuse apoi distilării într-o instalație alcătuită din 4 coloane pentru separarea celor 3 produse: acidul cianhidric, acetonitrilul și acrilonitrilul.

În sfîrșit, cel de-al patrulea procedeu de fabricare a acrilonitrilului din propilenă și amoniac a fost pus la punct de către O.S.W. folosind un catalizator pa bază de bismut și molibden în strat fix. Din datele publicate pînă la începutul acestui an rezultă că procedeul O.S.W. nu a fost încă industrializat. Datorită randamentelor superioare, procedeul Sohio apare a fi astăzi, și în perspectiva imediată, cel mai răspîndit.

Pe baza datelor publicate şi a previziunilor de perspectivă, capacitatea totală de producţie a acrilonitrilului în ţările vest-europene, S.U.A. şi Japonia urmează să crească de la 1,1 mil. t în 1970 la circa 2 mil. t în 1975.

În S.U.A. capacitatea de producţie urmează să crească în această perioadă cu circa 40% în comparaţie cu cea existentă, în vestul Europei cu peste 100%, iar în Japonia cu peste 130%.

Din întreaga producţie de acrilonitril din S.U.A. din 1969, 48% au fost destinate fabricării fibrelor acrilice, 13% răşinilor acrilonitrilbutadienstirenice, 4% cauciucului nitrilic, 24%, exportului şi 11% altor diferite realizări. La nivelul anului 1975 se apreciază că din producţia totală de acrilonitril din S.U.A., 55% vor fi destinate fabricaţiei de fibre acrilice, 17% fabricaţiei de răşini A B S şi S A N, 3% cauciucului nitrilic, 15% pentru diverse alte întrebuinţări şi 10% vor fi destinate exportului.

Evoluţia preţului acrilonitrilului în perspectivă este determinată de doi factori principali, şi anume:

— evoluţia preţului propilenei, care depinde în ultimă oră de cerinţele de această materie primă pentru polipropilenă, izopropanol şi propilenoxid. Din acest punct de vedere, din prognozele nord-americane rezultă o creştere a preţului propilenei pînă în 1975 cu pînă la 20%;

— obţinerea de acrilonitril din propilenă cu randamente superioare celor actuale, ca rezultat al eforturilor de cercetare ce se desfăşoară în prezent, sau obţinerea de acrilonitril din alte materii prime mai ieftine, ca rezultat al aceloraşi eforturi.

În concluzie, se poate afirma că creşterile preţului de cost al acrilonitrilului în anii viitori, ca urmare a creşterii preţului propilenei, vor fi compensate de reducerile de cheltuieli, ca urmare a îmbunătăţirii tehnologiei de fabricaţie şi a creşterii capacităţilor de producţie a noilor instalaţii. Unii specialişti înclină să aprecieze că, în S.U.A., ca rezultat al acestor tendinţe opuse, la nivelul anului 1975, preţul acrilonitrilului va scade cu 10—15%.

Progresele realizate în domeniul tehnologiei de obţinere a monomerilor au constituit obiectul unui simpozion ce a avut loc în Anglia la începutul acestui an. Referatele prezentate s-au axat atît pe rezultatele unor studii de prognoză cu privire la evoluţia consumului de monomeri în perspectivă, cît şi pe progresele realizate în tehnologia de fabricare a unor monomeri mai importanţi.

Din studiile de prognoză rezultă că pentru ţările vest-europene consumul de etilenă va spori de la 6 mil. t în 1970 la 13 mil. t în 1975 şi respectiv 20 mil. t în 1980, consumatorii cu indicii de creştere cei mai mari urmînd a fi clorura de vinil şi cauciucul etilenă-propilenă. În ceea ce priveşte consumul de propilenă, acesta va spori în mod asemănător de la 3,6 mil. în 1970 la 5,8 mil. t în 1975 şi respectiv 8,8 mil. t în 1980, consumatorii prezumaţi a fi cei mai importanţi fiind acrilonitrilul, polipropilena şi propilenoxidul.

Cererile de hidrocarburi aromatice se prevăd a fi de asemenea în creştere în anii care urmează. Astfel, consumul de benzen se apreciază că va creşte de la 3 mil. t în 1970 la 4,8 mil. t în 1975, iar cel de toluen va atinge un milion tone în 1975. În ceea ce priveşte consumul de xileni, estimat la 300 000 t în 1970 pentru *o*-xilen şi la 350 000 t pentru *p*-xilen, se apreciază că se va dubla pînă în anul 1975. Consumurile estimate pentru produsele de piroliză, considerînd consumul de etilenă egal cu unitatea, sînt estimate pentru ţările vest-europene după cum urmează:

	1970	1975	1980
propilenă	0,60	0,45	0,44
butadienă	0,13	0,10	0,11
aromatice	0,77	0,59	0,62

În ultimă analiză, dinamica de producţie şi de consum al monomerilor în anii care urmează depinde şi de economicitatea condiţiilor de operare a instalaţiilor de cracare şi de consumul de produse petroliere uşoare şi medii. În ipoteza în care instalaţiile de piroliză vor continua să utilizeze actualele fracţiuni de benzine ca materie primă, solicitările de produse de piroliză pentru chimizare vor fi pe deplin acoperite. În condiţiile economice prezente, trecerea la utilizarea unor fracţiuni mai grele ca materie primă ar duce la creşterea preţului de cost al etilenei cu 10%. Singurul pericol real de dezechilibrare a actualelor balanţe de produse petroliere îl poate constitui în perspectivă interzicerea prin lege a utilizării tetraetilului de plumb ca antidetonant al benzinelor. În această situaţie, în locul acestui produs trebuie introduse aromatice provenite de la reformare sau cracare, sau provenite de la hidrocracare sau alchilare. Întrucît procesele de hidrocracare sînt costisitoare, iar produsele alchilate creează dezavantaje în utilizare datorită volatilităţii şi greutăţii specifice, principala cale de îmbunătăţire a calităţii benzinelor va fi folosirea toluenului, care în prezent constituie o sursă importantă de benzen. Ideea trecerii instalaţiilor de piroliză de la benzine la fracţiuni mai grele devine totuşi o necesitate mai mult sau mai puţin îndepărtată. Prima instalaţie de piroliză pe motorină a fost pusă în funcţiune în Texas în 1962. Investiţiile mai mari impuse de condiţiile mai severe de lucru, de numărul mai mare de produse şi de necesitatea purificării acestora fac ca pentru un moment asemenea pirolize să apară mai puţin atractive. Din această instalaţie fracţiunea C_5 este separată şi folosită ca materie primă la extragerea izoprenului, prilej cu care se mai separă şi 1,3-pentadienă şi diciclopentadiena utilizate la fabricarea de răşini sintetice. O altă fracţie valorificată după separarea cu dimetilformamidă este metilacetilena-propandiena. Fracţiunile superioare rezultate de la cracare şi avînd puncte de fierbere de peste 200°C sînt supuse unor procese de hidrodezalchilare obţinîndu-se o naftalină de bună calitate, iar gudroanele aromatice cu punct de fierbere de peste 280°C sînt folosite ca materie primă pentru cocs.

În comparaţie cu instalaţiile de piroliză pe benzină la cele ce folosesc fracţii mai grele problema corelării condiţiilor de severitate cu cea a obţinerii unor beneficii optime devine deosebit de complexă. Pe baza unor studii efectuate de Monsanto rezultă că într-o astfel de rafinărie chimică cea mai bună amortizare a investiţiilor se realizează cînd 35% din ţiţeiul brut introdus este transformat în produse chimice.

Cu toate greutăţile ce apar la realizarea şi exploatarea instalaţiilor de piroliză pe motorină, Foster Wheeler apreciază că în anul 1975, 12% din producţia mondială de etilenă va proveni din motorină, iar în anul 1980, 14% din această producţie. Această situaţie va fi impusă după părerea specialiştilor de necesităţi obiective, fiind ştiut faptul că o instalaţie de piroliză ce se poate adapta pe două materii prime costă cu minimum 15% mai mult decît una de capacitate egală profilată pe benzină.

O altă problemă importantă în industria de monomeri este problema xilenilor sau mai precis a valorificării raţionale a acestora, întrucît din cei trei izomeri, metaxilenul nu şi-a găsit utilizări la nivelul celorlalţi doi, orto şi para. Cercetări privind izomerizarea metaxilenului s-au efectuat în mai multe ţări, interesante fiind cele efectuate în Japonia de către Japan Gas Chemical, iniţiate în 1962 şi care s-au finalizat cu un valoros procedeu de separare şi izomerizare. Ca solvent pentru extracţia metaxilenului din amestecul de izomeri se foloseşte un amestec de HF şi BF_3 care constituie în alte condiţii de lucru decît cele de extracţie şi un catalizator de izomerizare.

În anul 1966 a fost pus în funcţiune un pilot cu o capacitate de producţie de 3 t/zi, iar în 1968 o instalaţie industrială cu o capacitate de producţie de 100 mii t/an. Experienţa acumulată pînă în prezent permite să se tragă concluzia că nu apar probleme deosebite de coroziune în prezenţa amestecului HF. BF_3.

Instalaţia este alcătuită din cinci secţii după cum urmează:

— Secţia de extracţie în care are loc cu ajutorul solventului menţionat separarea metaxilenului de ceilalţi izomeri.

— Secţia de descompunere în care din extras se separă metaxilenul de solvent.

— Secţia de izomerizare în care metaxilenul este izomerizat în orto- şi para-xilen.

— Secţia de separare a fracţiunilor uşoare în care benzenul şi toluenul existente în materia primă, precum şi formate în timpul procesului de izomerizare sînt separaţi.

— Secţia de separare a fracţiunilor grele în care se separă metaxilenul neizomerizat şi fracţiunile superioare.

Instalaţia poate fi astfel concepută încît procesul de izomerizare poate fi condus în funcţie de cerinţele pieţei, în sensul că în funcţie de cerinţele de *o*- sau *p*-xilen, în afară de meta, oricare din ceilalţi doi izomeri poate fi introdus în secţia de izomerizare. În proces nu se formează etilbenzen. Un alt avantaj principal al acestui procedeu constă în faptul că nu se utilizează catalizatori scumpi pentru izomerizare. Costul unei instalaţii de separare şi izomerizare de 200 mii t/an amestec este estimat în condiţiile Europei de vest la 28 mil. dolari.

Un alt monomer pentru a cărui tehnologie de obţinere s-au depus în ultimii ani eforturi susţinute este izoprenul. După unii experţi capacitatea mondială de producţie a izoprenului este estimată la 600 mii t/an, principalii consumatori fiind cauciucul poliizoprenic şi butilcauciucul. În prezent izoprenul se obţine prin şase procedee diferite, şi anume:

— prin dehidrogenarea izoamilenei rezultată în proporție de aproximativ 10% la cracarea benzinelor ușoare. Prin prefracționare se obține o fracție C_6 cu un conținut de circa 30% din care izoamilenele se extrag cu acid sulfuric și se dehidrogenează la izopren. Procedeul pus la punct de Shell este utilizat atît în S.U.A., cît și în Olanda.

— Prin dehidrogenarea izopentanului într-o singură fază în prezența unui catalizator în strat fix. Procedeul a fost inițial pus la punct de Houdry pentru obținerea butadienei.

— Prin dimerizarea propilenei. Procedeul pus la punct de Goodyear trece prin 2-metil-1-pentenă și 2-metil-2-pentenă ca intermediare.

— Prin sinteză din izobutilenă și formaldehidă.

Acest procedeu, care apare cel mai promițător în perspectivă este industrializat în U.R.S.S. și amplu cercetat în Japonia și R. F. a Germaniei. Ca materie primă se folosește izobutilena separată din fracția C_4 de la piroliză. Procedeul sovietic pentru care grupul Power Gas a achiziționat licența constă din trei faze:

— sinteza 4,4-dimetildioxanului din izobutilenă și formaldehidă;

— descompunerea termică a dimetildioxanului în izopren și formaldehidă care se reintroduce în circuit;

— recuperarea și purificarea izoprenului.

Materia primă folosită constituie în medie 50% izobutilenă, iar izoprenul obținut are un conținut de minim 99,6% cu sub 0,4% monoolefine, și cu sub o parte la milion ciclopentadienă. În prima fază condensarea izobutilenei cu formaldehidă are loc în prezența acidului sulfuric drept catalizator. Masa de reacție este supusă apoi unei distilări pentru separarea dimetildioxanului.

În a doua fază dimetildioxanul adus în stare de vapori, amestecat cu vapori de apă este trecut printr-un reactor de descompunere în care procesul decurge în prezența fosfatului de calciu drept catalizator. Catalizatorul este activat cu mici cantități de acid fosforic care se introduc în reactor o dată cu aburul, în mod ciclic, astfel încît instalația este echipată cu două reactoare din care unul este în funcțiune, iar celălalt în regenerare. Gazele rezultate din reacție sînt răcite pentru separarea unei fracții apoase conținînd formaldehida, ce se reintroduce în circuit și o fază organică din care prin distilare se separă izobutilena, izoprenul și dimetildioxanul nedescompus.

— Grupul SNAM Progetti dispune în Italia de o instalație de 30 mii t/an izopren pornind de la acetilenă și acetonă. Ca intermediari în proces apar 3-metil-1-butil-3, ol și 3-metil-1-buten-3 ol.

— Cel de-al 6-lea procedeu de obținerea izoprenului îl constituie extracția acestuia din fracțiile C_5 de la piroliză, care are un conținut de pînă la 15% izopren. Extracția se face cu ajutorul dimetilformamidei în procedeul Geon, cu N-metilpirolidonă în procedeul BASF și cu acetonitril în procedeul Atlantic Richfield. Înainte de extracție trebuie eliminată ciclopentadiena care dimerizează cu ușurință. Aceasta se separă împreună cu hidrocarburile C_6 prin distilare.

În domeniul îngrășămintelor chimice, una din organizațiile de cercetare care prezintă anual cele mai interesante realizări tehnologice este Centrul Național de dezvoltare al îngrășămintelor din S.U.A. aparținînd Tennesee Valley Anthority cunoscut și sub numele de TVA.

Cu prilejul simpozionului ținut la sfîrșitul anului trecut, în afara unor realizări ce vor fi menționate mai jos, trebuie subliniat un fapt ce a frapat pe unii participanți specialiști în industria de îngrășăminte, și anume simplitatea deosebită a instalațiilor-pilot și, respectiv a utilajelor componente care sînt reutilizate de mai mulți ani în mai multe instalații și în care s-au pus la punct procedee de o mare importanță.

Astfel, unul din piloți destinat fabricării direct a polifosfatului de amoniu topit și granulat prin amonizarea directă a acidului fosforic obținut pe cale umedă, constă dintr-un reactor, un amestecător de vapori cu amoniac, un scruber, precum și dispozitive de preîncălzire a acidului fosforic.

Conținutul în polifosfați atinge, în final, peste 50%. Produsul finit poate fi dizolvat în apă obținîndu-se o gamă largă de îngrășăminte lichide, sau poate fi granulat în amestec cu uree sau cu azotat de amoniu, pentru formarea unor îngrășăminte de tip 28—28—0 sau 24—24—0 avînd un conținut în polifosfat de amoniu de 25 și respectiv 35%. În aceste îngrășăminte se pot îngloba săruri de potasiu fără dificultăți.

În ceea ce privește materialele de execuție, în zonele în care produsul este fierbinte, sau în stare topită, materialele cele mai indicate s-au dovedit a fi Hastelloy C și tantalul.

O altă problemă apreciată ca dificilă de realizat din punct de vedere tehnologic, vreme îndelungată, o constituie granularea superfosfatului cu ureea. Cercetările efectuate de TVA într-un pilot au dus la concluzia că dacă nu se respectă anumite condiții speciale de lucru între fosfatul monocalcic și uree se formează un aduct cu eliminare de apă. Granularea acestor componenți se poate realiza în comun prin introducerea unei cantități suplimentare de căldură în granulator (fizic s-a folosit o flacără de gaze) și prin adăugarea unei mici cantități de abur. În astfel de condiții s-a realizat un îngrășămînt de tip 14—14—0 cu un conținut de P_2O_5 solubil în apă de minimum 90% și cu un conținut în umiditate de 0,5—1,0%. Procedeul prezintă un interes deosebit pentru țările care dispun de instalații de superfosfat simplu sau triplu, și sînt nevoite să furnizeze îngrășăminte complexe, datorită necesităților agriculturii.

Granularea fosfatului monoamonic a creat, de asemenea, ani de-a rîndul mari dificultăți în industria de îngrășăminte pînă cînd specialiștii englezi au pus la punct o tehnologie de granulare prin pulverizare, cu care se pot realiza îngrășăminte de tipul 10—50 pînă la 12—56—0, ce pot substitui acidul fosforic obținut pe cale umedă. TVA a realizat un procedeu de granulare a fosfatului monoamonic împreună cu alți ingredienți, obținîndu-se îngrășăminte de tipul 14—14—14 sau 12—24—12. Procedeul constă din preamestecarea fosfatului monoamonic cu alte îngrășăminte solide într-un amestecător cu palete înainte de introducerea în granulator, în care se introduc suplimentar acid sulfuric și soluții amoniacale.

Un alt procedeu ce prezintă de asemenea interes, prezentat de TVA la nivel de instalație-pilot, îl constituie granularea unor îngrășăminte prin răcire directă în ulei. Această metodă a fost folosită inițial la granularea fosfatului de amoniu. Acum, s-a extins și asupra altor îngrășăminte. Granularea decurge sub amestecarea lentă a uleiului, condiții în care absorbția de ulei în îngrășăminte nu depășește 0,1%. În cazul unei agitări foarte active, absorbția de ulei în granule putînd atinge 10%. Prin aceeași metodă se poate granula un amestec de ureesulfat de amoniu, interesant întrucît permite o utilizare superioară a acestuia din urmă, care rezultă în cantități tot mai mari la fabricarea caprolactamei. Prin această metodă se obțin îngrășăminte de tipul 34—0—0—9—S cu un conținut de 41% sulfat de amoniu.

Un procedeu nou prezentat la scară industrială constă din obținerea nitrofosfatului sub formă de îngrășăminte de tipul 20—20—0 sau 26—13—0 din acid azotic de 66%, acid fosforic umed, rocă fosfatică și amoniac.

O metodă economică pentru prepararea îngrășămîntului lichid 10—34—0 care se bucură de o largă utilizare în S.U.A. a fost, de asemenea, prezentată cu acest prilej. Aceasta constă din obținerea într-o primă etapă a unui îngrășămînt de tipul 11—37—0 și din diluarea acestuia cu apă și corectarea concentrației cu acid ortofosforic și amoniac anhidru.

Stabilitatea soluțiilor de polifosfat de amoniu, preparat cu ajutorul acidului fosforic, fabricat pe cale umedă, este destul de greu de realizat, datorită faptului că ionii de magneziu, aluminiu și fier formează în timpul depozitării complecși ce precipită lent. Împiedicarea formării unor astfel de precipitate se realizează pe baza cercetărilor TVA prin adaosul unor săruri solubile ale fluorului în proporții corespunzătoare raportului dintre fluor și oxizii metalelor respective de 0,3 pînă la 0,5 : 1.

O problemă importantă în preocupările TVA o constituie eliminarea cauzelor de poluare a mediului înconjurător din industria de îngrășăminte și din industriile similare. În acest sens în S.U.A. cea mai gravă problemă o constituie bioxidul de sulf răspîndit în atmosferă la termocentrale și provenit din arderea cărbunilor, întrucît anual se răspîndesc în atmosferă circa 10 mil. t sulf, cantitate ce reprezintă 90% din consumul de sulf al Statelor Unite.

Pe această linie TVA a cercetat mai multe procedee dintre care sînt de menționat:

— injecția directă de calcar sub formă de pulbere în camera de ardere a combustibililor;

— spălarea gazelor de ardere cu soluții amoniacale.

Primul procedeu nu asigură decît un grad de reținere al sulfului de 30—40%, în timp ce al doilea procedeu asigură un grad de reținere de circa 90%. În procedeul de spălarea gazelor cu ape amoniacale, se obține un amestec de sulfit-bisulfit de amoniu din care bioxidul de sulf se poate recupera și transforma în acid sulfuric.

O altă variantă a acestui procedeu constă din adăugarea de roci fosfatice soluțiilor de spălare a gazelor, cu obținerea de sulfat—fosfat de amoniu, un îngrășămînt de tipul 17—27—0.

★ ★ ★

Producția de îngrășăminte cu fosfor din Uniunea Sovietică înregistrează o dezvoltare impetuoasă. Astfel la Almalyk — Uzbekistan principalul producător de bumbac, se fabrică peste 1 milion t/an, sortimentul de bază fiind fosfatul monoamoniacal (Amofosul) cu 47% și 43% P_2O_5. În Estonia fabrica de superfosfat simplu de la Maardu s-a extins la sfîrșitul anului 1970 la 400 000 t/an produs granulat. De asemenea este prevăzut ca în 1971 să se dezvolte și combinatul de îngrășăminte complexe de la Kedaynay — Lituania, unde sînt în construcție instalații de acid fosforic, fosfat de amoniu și îngrășăminte mixte. Acidul fosforic se va fabrica după metoda cu semihidrat, elaborată de NIUIF. Darea în funcțiune va avea loc în anul 1973. În Kazakhstan este planificată fabricarea fosforului elementar și a acidului fosforic termic în cadrul combinatului de la Dzhamblu unde a fost dat în funcțiune un nou cuptor și la Chimkent unde pînă în 1972 vor funcționa 6 cuptoare electrice fiecare de 50 MW.

★

O instalație nouă pentru fabricarea aminelor grase este în construcție în Belgia, la Oelegem. Aceasta va aplica procedeele de fabricație Ashland și Liljeholmens.
Investițiile care au început în 1970, sînt evaluate la 125 mil. franci. Darea în funcțiune va avea loc în toamna acestui an.
Aminele grase—derivați azotați ai substanțelor grase — au utilizări multiple, atît pentru produse industriale cît și menajere.

★

În Republica Federală a Germaniei se construiește la Wiesbaden în colaborare cu firma Coppée — Rust o uzină pentru semiconductori. Darea în funcțiune va avea loc la mijlocul acestui an. Investițiile s-au ridicat la 300 mil. FB.

★

La Jacu — Piranga, — Brazilia se construiește în apropierea unei instalații pentru tratarea apatitei, o fabrică de ciment cu o capacitate zilnică de 1 200 t. Aceasta costă 14 mil. DM și se realizează cu asistență tehnică a societății west germane Humboldt.
Ca materie primă se utilizează calcarul separat la concentrarea hidromecanică a apatitei. Intrarea în funcțiune va avea loc la sfîrșitul anului 1972.

★

În Spania la Merida se montează o fabrică de celuloză albită de pin și eucalipt cu o capacitate zilnică de 300 t.
Proiectarea și investițiile se realizează în colaborare cu firma belgiană Coppée-Rust. Producția e prevăzută a începe în 1973.

★

Datorită unor probleme din ce în ce mai complexe pe care le ridică industria chimică și petrochimică Societatea Lummus-SUA, a înființat în cadrul diviziei de inginerie, cercetare și dezvoltare un departament specializat pentru controlul procedeelor cu ajutorul ordinatoarelor. Acest nou serviciu va completa gama de date necesare începînd cu faza de studiu, proiectare, realizare, dare în funcțiune. Controlul cu ajutorul ordinatoarelor necesită o cunoaștere perfectă a procedeului și a tuturor parametrilor tehnologici.

★

În Olanda, la Terneuzen, se construiește de către Societatea Dow, cea de a doua instalație pentru obținerea benzenului de înaltă puritate prin conversia catalitică a gazolinei după procedeul PYROTOL. Rezultatele deosebite obținute în prima instalație în funcțiune din 1969 din cadrul aceluiași combinat, au determinat alegerea acestei metode și pentru a doua unitate.
Această metodă constă într-un proces catalitic în care dezalchilarea alchilbenzenului, desulfurizarea și hidrogenarea, precum și hidrocracarea produselor nearomatice au loc simultan, într-o singură treaptă. De aici rezultă economii la investiții, întreținere, preț de cost. Concomitent cu benzenul de puritate mare conform specificației ASTM 535, fabrica produce și gaze ușoare constînd în principal din etan și propan, care se recirculă ca materie primă în instalația de etilenă.

★

În Franța la Sarralbe — Moselle va intra în funcțiune în vara aceasta, o mare instalație pentru obținerea polietilenei de densitate mare, după procedeul Solvay la presiune joasă. Etilena gazoasă necesară fabricației, este livrată prin intermediul unei conducte, de către complexul petrochimic de la Carling ce aparține Societății Charbonnages. Această nouă unitate de 500 000 t/an produce numai polietilena fie sub formă de pudră, fie sub formă ganulată pe care o livrează apoi industriilor prelucrătoare.

★

Societatea L'Air Liquide construiește în Luxemburg pentru concernul Arbed, unul din principalii producători europeni de oțel, o instalație pentru distilarea aerului ce va produce zilnic 1700 t oxigen, precum și însemnate cantități de azot și argon, fiind cea mai mare la ora actuală. Oxigenul va fi utilizat atît în oțelării, cît și în cuptoarele înalte.
Această unitate, a cincea fabrică realizată în Europa la o capacitate de peste 1300 t/zi, este interconectată la sistemul de Oxyducte și Azoducte pentru transportul produselor finite, situat în nord-estul Franței.

★

În cadrul complexului de la Gdansk — Polonia, a fost planificat a se construi o instalație pentru producerea îngrășămintelor complexe lichide. Nu au fost publicate date în legătură cu sortimentele și capacitățile ce urmează a se realiza.
Producția este planificată să înceapă în 1972.
Aici se va fabrica și superfosfat triplu la o capacitate zilnică de 900 t sau 1 200 t îngrășăminte compuse.

★

Societatea Elcor din SUA a anunțat închiderea definitivă a fabricii de la Rock House— Texas, pentru obținerea sulfului din gips proiectată a produce 1 000 t/zi. Această hotărîre a fost luată în urma greutăților tehnologice întîmpinate și a cheltuielilor de fabricație care făceau produsul necompetitiv pe piața mondială.
Instalațiile vor fi parțial reutilizate la fabrica de metanol ce urmează a se realiza și care va produce 100 000 t/an. În acest caz investițiile se vor reduce cu 40—50%.

★

În Japonia, la Ishihara, a fost dată în funcțiune o instalație pentru recuperarea acidului sulfuric diluat și a sulfatului feros, rezultat ca subprodus la fabricarea bioxidului de titan prin metoda de descompunere cu acid sulfuric. În felul acesta se rezolvă problema efluenților. Nu au fost publicate date în legătură cu capacitățile, se știe numai că acidul sulfuric recuperat are o concentrație de 62%.

★

Pe baza datelor obținute în instalația semi-industrială de la Library — SUA care a costat 1,1 mil. dolari, Societatea Consolidation Coal construiește pe lîngă stația de energie electrică din Philadelphia o unitate de recuperare a SO_2 din gaze capabilă să prelucreze peste 560 m^3/min.
Procedeul constă în spălarea gazelor cu o soluție de formiat de potasiu.
Investițiile sînt apreciate la 4 mil. dolari.
Intrarea în funcțiune va avea loc în 1972.

★

Un nou procedeu pentru obținerea hidrosulfitului de sodiu este în curs de aplicare industrială în Japonia de către firma Sumitomo. Instalația, cu o capacitate lunară de 600 t urmează să producă în prima jumătate a acestui an. Procedeul se caracterizează prin aceea că folosește pentru reducere, în locul zincului, formiat de sodiu. Odată cu darea în funcțiune a noi unități, instalația existentă de 300 t/lună, ce aplică metoda clasică de reducere cu zinc, urmează să-și înceteze activitatea.

★

În SUA, în cadrul complexului chimic de la Lake Charles, se construiește o instalație ce va produce anual 50 000 t toluendiizocianat, (TDI) inclusiv toluendiamina și dinitrotoluenul folosiți ca intermediari la obținerea TDI.
Investițiile de ordinul mil. dolari urmează să fie gata în 1973.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Solubilităţile în sistemul $2Na,Mg/2Cl,SO_4—H_2O$ la temperaturile de fierbere. Sistemul $2Na,Mg/2Cl,SO_4—H_2O$, deosebit de important din punct de vedere practic, descris în literatură numai pentru limitele de temperatură cuprinse între 0 şi 100°C, a fost studiat şi la temperaturile de fierbere a componentelor corespunzătoare, la presiune atmosferică. Politerma diagramei solubilităţilor la temperaturile de fierbere este asemănătoare cu izoterma pentru temperatura de 100°C. Temperaturile de fierbere a marii majorităţi a soluţiilor sînt cuprinse în intervalul 103—114°C şi cresc brusc în apropierea punctului eutonic, în care, la temperatura de 189°C cristalizează halitul, kieseritul şi $Mg.Cl.2H_2O$.

Timoşenko, I. M., J. Neorg. Him., **16**, nr. 3, mart. 1971, p. 801—803.

Echilibrul lichid-vapori în soluţii binare de clorură de vinil-impuritate. Separarea şi purificarea clorurii de vinil în industrie se realizează prin rectificare.
Pentru calculul instalaţiilor de rectificare şi alegerea regimului de obţinere a clorurii de vinil de puritate ridicată sînt necesare date privind echilibrul dintre lichid şi vapori în sistemele clorură de vinil-impuritate.
În lucrare sînt prezentate rezultatele cercetării echilibrului de fază lichid-vapori în soluţii binare formate din clorură de vinil şi impurităţile (metilacetilenă, vinilacetilenă, cloretil, acetaldehidă, β-clorpropenă, 1,1-dicloretilenă, 1,1-dicloretan, cloropren, 1,1,2-tricloretan etc.) care apar la sinteza acesteia. Echilibrele au fost studiate după dependenţa de temperatură a presiunii de vapori a soluţiilor de impurităţi în clorură de vinil cu concentraţii diferite ale componenţilor.
Rezultatele măsurării presiunii de vapori în cele 17 soluţii binare clorură de vinil-impuritate la temperaturi cuprinse între —30 şi — 13,4°C au permis obţinerea unei ecuaţii de forma: $lg\ P = A - B/T$ (sînt daţi coeficienţii ecuaţiei).
Se arată că 13 din aceste soluţii sînt ideale, şi anume soluţiile clorurii de vinil cu: metilacetilenă, vinilacetilenă, clorură de etil, β-clorpropenă, 1,1-dicloretilenă, *trans*-1,2-dicloretilenă etc.
Soluţiile acetaldehidei, 1,2-dicloretanului, *cis*-1,2-dicloretilenei şi metanolului în clorură de vinil se caracterizează prin deviere pozitivă de la idealitate.

Golubev, I. D., J. Prikl. Him., **44**, nr. 3, mart. 1971, p. 574—579.

Termodinamica procesului de obţinere simultană a propilenoxidului şi stirenoxidului. Procesul de obţinere simultană a propilenoxidului şi stirenoxidului are loc în trei etape: obţinerea hidroperoxidului de etilbenzen, sinteza propilenoxidului şi deshidratarea metilfenilcarbinolului. În primele două etape se formează şi acetofenonă, fiind necesară o etapă suplimentară de hidrogenare a acesteia la metilfenilcarbinol.
Sînt arătate reacţiile secundare care intervin în acest proces. Pentru cele 14 substanţe care se obţin s-au calculat funcţiile termodinamice standard (stare de vapori): ΔH°_{298}, S°_{298}, ΔS°_{298}, ΔZ°_{298}.
Sînt date formulele de calcul pentru: căldura de formare, energia liberă de formare, căldura de formare în stare lichidă, căldura de evaporare şi s-a stabilit dependenţa vaporilor saturaţi de temperatură — dîndu-se valorile coeficienţilor care intervin în aceste ecuaţii. Se dau de asemenea ecuaţiile de calcul al căldurilor de reacţie şi energiilor libere, al constantei de echilibru. Valorile obţinute pentru aceste mărimi sînt tabelate.

Serebriakov, B.R., Konovalciukov, A.G. şi Reitman, G.A., Him. Promişl., nr. 3, mart. 1971, p. 181—184.

Analiza unor modele cinetice pentru reacţia de sinteză a metanolului. Pentru a stabili un model matematic al unui sistem chimic, este de deosebită importanţă de a avea la dispoziţie tehnici de calculatoare eficiente pentru identificarea şi selectarea diferitelor ipoteze.
În lucrare s-a urmărit drept exemplu, găsirea unui model matematic adecvat pentru reacţia de sinteză a metanolului, folosind un program de regresie neliniară şi o metodă de calcule secvenţiale pentru identificarea modelelor matematice.
Pe baza unui număr de date experimentale şi a unui număr de modele, programul este capabil să calculeze parametrii şi să efectueze o analiză statistică pentru orice model, precum şi să prevadă noi posibilităţi de realizare şi alegere între modele. În această lumină au fost analizate 17 modele cinetice pentru reacţia de sinteză a metanolului, dintre care trei s-au dovedit a fi corespunzătoare.

Buzzi Ferraris, G. şi Donati, G., Ing. Chim. Ital., **7**, nr. 4, apr. 1971, p. 53—64.

Cinetica adsorbţiei *n*-pentanului pe gel de silice cu porozităţi diferite. S-a studiat cinetica adsorbţiei *n*-pentanului pe trei tipuri de gel de silice de porozităţi diferite. Sînt date izotermele de adsorbţie pentru cele trei tipuri la diferite temperaturi, căldurile diferenţiale de adsorbţie a *n*-pentanului în comparaţie cu căldura latentă de condensare, dependenţa coeficienţilor efectivi de difuzie de mărimea adsorbţiei şi a produsului coeficienţilor efectivi cu coeficientul de adsorbţie. Rezultatele experienţelor concordă în mai mare măsură cu ipoteza transferului de substanţă în sorbenţii microporoşi după mecanismul difuziei activate tip Knudsen decît cu ipoteza transferului substanţei după mecanismul difuziei de suprafaţă.

Timofeev ,D. P. şi Eraşko, I. T., J. Fiz. Him. **45**, nr. 3, mart. 1971, p. 641—644.

Despre posibilitatea determinării cromatografice a constantelor vitezelor de adsorbţie şi desorbţie în decursul proceselor catalitice. În lucrare s-a studiat atît cinetica adsorbţiei materiei prime cît şi cinetica adsorbţiei produşilor de reacţie şi se propune o metodă experimentală de determinare a constantelor de viteză de adsorbţie şi desorbţie.
S-a considerat cazul unei reacţii ireversibile de tipul $A \rightarrow B + C$ pentru care s-a scris un sistem de 6 ecuaţii reprezentînd bilanţul de materiale şi cinetica sorbţiei şi care s-a rezolvat prin metoda momentelor. Transformata Laplace obţinută s-a rezolvat analitic. Metoda momentelor prezintă avantajul obţinerii unor ecuaţii simple pentru gradul de transformare α, timp de retenţie t_r şi dispersia vîrfurilor σ^2 — dîndu-se ecuaţiile obţinute pentru materia primă şi produsul de reacţie.
Sînt luate în considerare unele urmări catalitice, care decurg din ecuaţii, considerîndu-se cazul în care viteza de desorbţie a materiei prime, precum şi cazul în care viteza de desorbţie a materiei prime şi a produsului sînt mai mari ca viteza de reacţie. Metoda s-a aplicat la studiul cineticii cracării cumenului pe catalizator de silicat de aluminiu.
S-au calculat constantele vitezei de adsorbţie şi desorbţie a cumenului şi constanta vitezei de reacţie.
Din experimentări, la temperaturi diferite, s-au calculat energiile de activare a reacţiei E (23 kcal/mol), de adsorbţie a cumenului E_a (≈ 0). Sînt date şi interpretate cromatogramele obţinute imediat la ieşire din reactor.

Berman, A. D., şi Ianovskii, M. I., Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., **197**, nr. 2, 1971, p. 369—372.

Structura catalizatorilor de cobalt de schelet. Prin metodele analizei structurale roentgen (dispersie sub unghiuri mici şi sub unghiuri mari) şi adsorbţiei gazoase la temperatură scăzută s-a studiat atacul cu soluţie de KOH 20% a aliajelor Co_2Al_5 şi Co_2Al_9. Roentgenogramele obţinute la 10, 20 şi 100°C arată că în toate cazurile Co se găseşte sub două formă — cubică şi hexagonală. Raportul între cele două modificaţii ale Co obţinut din Co_2Al_5 nu depinde de temperatura la care s-a făcut extracţia aluminului, pe cînd la Co_2Al_9, cu scăderea temperaturii creşte cantitatea de Co hexagonal.
În continuare sînt interpretate curbele distribuţiei particulelor după dimensiuni funcţie de temperatură de atac cu KOH pentru Co din Co_2Al_5 şi $CoAl_9$ — în ambele cazuri Co reprezintă un sistem de particule polidispers — şi a curbei intensităţii dispersiei la unghiuri mici a Co din Co_2Al_5 şi Co_2Al_9.
La formarea Co prin înlăturarea Al, rolul principal îl are procesul de formare şi distrugere a scheletului, iar unele deosebiri în structura şi dispersia Co din Co_2Al_5 şi Co_2Al_9 se datoresc faptului că în cel de al doilea caz, din cauza nestabilităţii scheletului, mecanismul solubilizării apare mai puternic.

Procesele se desfăşoară în reţeaua iniţială a intermetalidului, iar temperatura nu influenţează decît viteza procesului.

Lidorebko, N. S., Kagan, A. S., Kagan, N. M., Ulionova, G. D. şi Siskina, A. V., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., **197**, nr. 1, 1971, p. 154–156.

Studiul proprietăţilor chimioadsorbtive ale catalizatorilor pe bază de ZnO prin cromatografie de gaze. A fost aplicată tehnica cromatografiei de gaze pentru studiul fenomenelor de chimioabsorbţie a unor gaze pe catalizatori, în condiţii nestatice şi la temperaturi apropiate celora la care sînt utilizaţi catalizatorii respectivi în condiţii industriale. Tehnica a fost aplicată la studiul absorbţiei metanolului şi a unor gaze (CO, H_2 şi C_3H_6).

S-a constatat că folosind drept material de umplutură pentru coloana cromatografică, ZnO şi ZnO-Cr_2O_3, — catalizatorii uzuali pentru sinteza metanolului din CO şi H_2, — proprietăţile de chimioadsorbţie ale oxizilor sînt influenţate de o serie de factori, ca: prezenţa apei, cantitatea de metanol absorbit în prealabil pe suprafaţa catalizatorului, temperatura de adsorbţie, durată, tipul de gaz (oxidant sau reducător) cu care a fost umplută coloana înainte de măsurători de adsorbţie.

Informaţiile şi rezultatele obţinute cu tehnica cromatografiei de gaze demonstrează concordanţa cu datele cunoscute din literatură, realizate pe alte căi.

Trifirò, F., Chim. Ind. (Milano), **53**, nr. 3, mart. 1971, p. 245–249.

Studiu asupra catalizatorilor de oxidare bazaţi pe oxizi Sn-Sb. III. Amonoxidarea şi oxidarea propenei. Cu ajutorul unui microreactor cu pulsaţii a fost studiată comportarea unor catalizatori pe bază de oxizi de Sn-Sb la amonoxidarea propenei la acrilonitril. Rezultatele obţinute, discutate în comparaţie cu cele realizate cu catalizatori pe bază de oxizi de Bi-Mo, utilizaţi în aceeaşi reacţie, dovedesc o netă diferenţă în ceea ce priveşte comportarea catalizatorilor (ordinul propenei şi oxigenului în expresia vitezei de oxidare; activitatea relativă faţă de oxidarea propenei şi a amoniacului; acţiunea de inhibare a amoniacului asupra formării acrilonitrilului etc.).

Trifirò, F., Lambri, C. şi Pasquon, I., Chim. Ind. (Milano), **53**, nr. 4, apr. 1971, p. 339–341.

Oxidarea bioxidului de sulf de concentraţie ridicată cu oxigen pe catalizator de platină compactă. S-a cercetat procesul de oxidare a bioxidului de sulf (10—60% SO_2 în amestec cu oxigen) în tuburi din platină metalică (diametrul 2,5—5,5 mm, lungimea 15—600 mm), la temperaturi ridicate (500—700°C) şi la viteze liniare medii ale curentului de gaze de 0,3—1,5 m/s. S-a stabilit că viteza procesului de oxidare este condiţionată în mare măsură de procesul de transport, cu caracter de difuziune, al substanţelor care reacţionează şi care sînt transportate din interiorul curentului gazos spre pereţii cu rolul de catalizator. Au fost deduse ecuaţiile care descriu cinetica procesului de oxidare, în funcţie de viteza acestuia şi de viteza de difuziune.

Atroşcenko, V. I., Ţietlin, A. N. şi Toşinski, V. I., Ucr. Him. J., **37**, nr. 3, mart. 1971, p. 287–289.

Hidrogenarea benzenului şi izoprenului pe catalizatori de aluminiu-platină modificaţi cu mangan şi crom. Hidrogenarea benzenului s-a efectuat pe o instalaţie de laborator continuă, la 130—200°C şi o presiune a hidrogenului de 10 atm, iar cea a izoprenului la 20°C într-o soluţie de etanol 96%.

Conţinutul în platină a catalizatorului de Pt/Al_2O_3 a fost de 0,5%, conţinutul de mangan a variat astfel încît raportul atomic Pt:Mn să fie de 5:1, 10:1 şi 15:1, iar în cazul cromului, raportul Pt:Cr să fie de 10:1.

S-au studia dependenţa gradului de transformare a benzenului de temperatură, dependenţa gradului de transformare a benzenului cu conţinut de 0,005% tiofen la 150°C de durata de funcţionare a catalizatorului. Se indică compoziţia hidrogenatului utilizînd cei patru catalizatori şi catalizatorul nemodificat, precum şi curbele cinetice şi potenţiale ale hidrogenării izoprenului în etanol la 20°C.

Catalizatorul de mangan modificat cu un raport Pt:Mn = 10:1 duce la creşterea activităţii catalizatorului în reacţia de hidrogenare a benzenului reducînd efectul otrăvirii cu tiofen. Adaosul de crom în aceeaşi cantitate scade activitatea şi stabilitatea catalizatorului în raport cu otrăvirea cu tiofen.

În cazul reacţiei de hidrogenare a izoprenului în faza lichidă la temperatură scăzută, activitatea catalizatorilor modificaţi atît cu crom, cît şi cu mangan este mai ridicată.

Andreeva, O. V., Daviesupova, R. G., Borisova, V. V. şi Izmailov, R. I., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 3, mart. 1971, p. 569–572.

INGINERIE CHIMICĂ

Formularea matematică a caracteristicilor proceselor de rectificare continuă a amestecurilor. A fost realizat un model matematic al procesului de rectificare continuă a amestecurilor, cu corecţia a doi parametri în fiecare domeniu de variaţie a volatilităţii. Pentru corecţii s-au utilizat două ecuaţii ale bilanţurilor (bilanţul de materiale şi bilanţul în funcţie de valorile coeficienţilor medii de volatilitate ai fracţiilor) pe talerul de alimentare.

Petliuk, F. B. şi Sampolskaia, M. H., Teoret. Osnovi. Him. Tehn., **5**, nr. 2, 1971, p. 197–200.

Studiul unui reactor industrial pentru aminarea catalitică a metanolului. A fost efectuat un studiu al unui reactor industrial pentru obţinerea metilaminelor, folosindu-se date cinetice cunoscute din literatură. Ţinînd seama că metilaminele prezintă importanţă industrială ca intermediari în fabricaţia unui număr de produşi din domeniul insecticidelor, solvenţilor, compuşi pentru agrochimie etc., era interesant de a se putea determina raportul relativ dintre cele trei amine (mono-, di- şi trimetilamina în funcţie de condiţiile de lucru (volumul stratului de catalizator, temperatura, raportul molar amoniac: metanol, reciclările în reactor).

Pe baza interpretării datelor experimentale din literatură a fost stabilit un model cinetic adecvat, care a fost folosit pentru studiul unui reactor în cazul extracţiei numai a dimetilaminei, cu reciclare completă a mono- şi trimetilaminei. A fost utilizat un program de calcul care permite luarea în consideraţie a cazurilor diferite de cele studiate la bază.

Carli, A., Re, L., Sebastiani, E., Ing., Chim. Ital., **7**, nr. 4, apr. 1971, p. 47–52.

Proiectarea optimă a unei instalaţii de formare pentru vapori de metan. Performanţa unei instalaţii tubulare de reformare depinde de viteza transferului de căldură prin peretele tubului, materialul de construcţie şi grosimea pereţilor, viteza de alimentare a metanului, temperaturile de lucru etc.

Pe baza studiilor efectuate în acest sens a fost stabilit un model matematic care a permis alegerea atît a materialului optim pentru confecţionarea tubului (Cr/Ni de 25/20), cît şi a lungimii lui (30 ft pentru un raport vapori/carbon de 3,5:1).

În continuare sînt discutate condiţiile optime pentru obţinerea gazului de sinteză necesar fabricării amoniacului.

Davies, J. şi Lihou, D. A., Chem. Process Eng., **52**, nr. 4, apr. 1971, p. 71–80.

COROZIUNE

Aliaje Fe-Ni-Cr pentru instalaţii de acid azotic. Materialele folosite pentru construcţia condensatoarelor, preîncălzitoarelor, absorbitoarelor etc. din instalaţiile de fabricare a acidului azotic trebuie să fie rezistente faţă de crăpături, datorită unor contacte cu ape de răcire care conţin cloruri. Din studii efectuate a rezultat că adăugarea drept elemente stabilizante, a titanului şi niobiului la Fe, 21% Cr, 33% Ni măreşte rezistenţa aliajului şi îl face superior aliajului D (Fe 20%, Cr, 40% Ni, 2% Cu, 3% Mo + Ti) sau aliajului IN — 596 (Fe, 25% Cr, 43% Ni + Ti).

Lythe, R. G., Chem. Process Eng., **52**, nr. 4, apr. 1971, p. 51–53.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiul posibilităţilor de sinteză a seleniurilor de Zn, Cd, Hg şi Ag prin reacţia dintre oxizii elementelor corespunzătoare şi seleniu. S-a cercetat interacţiunea dintre oxidul de argint şi oxizii metalelor din subgrupa zincului cu seleniul metalic. Prin analize termogravimetrice, roentgenografice şi de compoziţie fazică, s-a stabilit că reacţiile decurg conform schemei generale:

$$2MeO + 3Se \rightarrow 2MeSe + SeO_2,$$

în intervalul de temperaturi cuprins între 298 și 900°K. Au fost stabilite condițiile practice optime pentru sintezele compușilor HgSe și Ag_2Se.

Smirnova, R. I. și Galahova, L. A., J. Neorg. Him., **16**, nr. 3, mart. 1971, p. 840–845.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Purificarea de mercur a soluțiilor de hidroxid de sodiu. Soluțiile de sodă caustică, obținute prin electroliza NaCl cu catod de mercur, conțin, în medie, 1.10^{-3}% greutate Hg (recalculate pentru 100% NaOH). În vederea purificării acestor soluții, s-a propus o tehnologie bazată pe filtrarea soluțiilor printr-un strat filtrant format dintr-un amestec de 90% pulbere de grafit și 10% asbest crisolitic. Filtrarea s-a efectuat pe filtre acoperite cu țesătură din PVC, peste care s-a suprapus materialul filtrant, la temperatura de 55—60°C, cu o viteză medie de regim de 0,01 cm^3/cm^2.s. Procedeul, verificat în condiții industriale, s-a dovedit eficient, picăturile microdispersate de mercur fiind reținute în mare măsură. În soluțiile filtrate, conținutul de mercur a variat între 1.10^{-4} și $8{,}4.10^{-5}$% Hg.

Civiruk, V. P., și Koneva, N. V., Ucr. Him. J., **37**, nr. 4, apr. 1971, p. 368–374.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Sistemul NH_3—P_2O_5—SO_3—H_2O la 25°C. Rocile fosfatice reacționează cu soluții apoase de bisulfat de amoniu ducînd la amestecuri de sulfat și fluoruri de calciu insolubile și sulfat și fosfat de amoniu solubile. Cantitatea minimă de sulfat acid este indicată de ecuația:

$12(NH_4)HSO_4 + Ca_{10}(PO_4)_6F_2 = 9CaSO_4 + CaF_2 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6(NH_4)H_2PO_4$,

iar cea maximă, de ecuația:

$18(NH_4)HSO_4 + Ca_{10}(PO_4)_6F_2 = 9CaSO_4 + CaF_2 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6(NH_4)_2H_3SO_4PO_4$.

Sarea dublă $(NH_4)_2H_3SO_4PO_4$ are aceeași compoziție ca și $(NH_4)HSO_4(NH_4)H_2PO_4$.

Măsurătorile solubilității în sistemul NH_3—P_2O_5—SO_3—H_2O la 25°C au arătat că majoritatea fazei solide este sarea dublă $(NH_4)H_3SO_4PO_4$. Datele obținute sînt utile pentru indicarea celor mai favorabile condiții necesare procesului de fertilizare bazat pe reacția dintre bisulfat de amoniu și roci fosfatice.

Frazier, A. W., Mc Cullough, J. F. și Scheib, R. M., J. Agr. Food. Chem., **19**, nr. 2, mart.-apr. 1971, p. 213–215.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Fenomene de pasivizare în procesul de rafinare electrolitică a cuprului. Se analizează influența diferiților factori asupra procesului de pasivizare a cuprului anodic. Se discută influența pe care o exercită cristalizarea sulfatului de cupru pe suprafața anozilor și cauzele care duc la formarea depunerilor cristaline. Se studiază compoziția chimică a cuprului electrolitic și rolul concentrației inhibitorilor organici, prezenți în electrolit. Fenomenul de pasivizare a anozilor poate fi prevenit, în condițiile exploatării industriale, prin menținerea constantă a parametrilor de lucru (compoziția chimică și temperatura electrolitului, recirculația, densitatea de curent, precum și prin menținerea concentrației optime a inhibitorilor organici, al căror exces favorizează pasivizarea.

Krzysztofowicz, K., Hanus, D. și Baranek, W., Rudy Metale Niezelazne, **16**, nr. 2, febr. 1971, p. 99–103.

Cercetări privind adausurile de săruri de litiu în celulele de electroliză a aluminiului. S-au determinat experimental pierderile de carbonat de litiu din celulele pentru electroliza aluminiului, cu următoarele materiale: cu prafurile volatilizate, cu plăcile de căptușire debrascate, cu spuma cărbunoasă, cu metalul. Pe baza datelor experimentale a fost dedusă o ecuație care exprimă consumul sărurilor de litiu în funcție de cantitățile introduse în electrolit și de productivitatea celulei.

Kulikov, I. V., Țvet. Metalli, **44**, nr. 3, mart. 1971, p. 53–55.

Căile de perfecționare a procesului de prăjire a concentratelor zincoase. Se analizează principalele direcții moderne de intensificare a procesului de prăjire a concentratelor zincoase în cuptoare cu pat fluidizat, și anume: utilizarea aerului îmbogățit cu oxigen; prăjirea, la temperaturi ridicate, cu aer neîmbogățit; prăjirea, concentratelor în stare de pulpă. Îmbogățirea aerului cu oxigen, pînă la un conținut de 30% O_2, este economică numai în cazurile cînd se dispune de energie electrică ieftină. Prăjirea la temperaturi ridicate, pînă la 1150°C, experimentată la scară-pilot, a dus la mărirea de 2,5—3 ori a productivității cuptoarelor. Prăjirea în strat fluidizat a concentratelor zincoase sub formă de pulpă se aplică în prezent cu succes pe plan mondial într-o serie de uzine.

Klusin, D. N., și Besser, N. D., Țvet. Metalli, **44**, nr. 3, mart. 1971, p. 31–32.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Comportarea impurităților în cazul purificării zincului și cadmiului prin recristalizare și topire zonară. Pe baza diagramelor de stare „metal-impuritate" trasate pentru cadmiu și zinc, autorii au elaborat o clasificare a impurităților în funcție de comportarea lor în cele două metale cercetate și de poziția în tabloul periodic. Datele experimentate au confirmat premisele teoretice ale studiului. Astfel, impuritățile de In, Tl, Bi, Pb și Cd se îndepărtează în mod eficient din zinc prin topire zonară, concentrîndu-se în partea finală a lingoului, iar Cu se concentrează în partea inițială a lingoului. Prezintă o anomalie comportarea impurităților de Fe, Co și Ni. În cazul cadmiului, datele teoretice sînt confirmate în totalitate, impuritățile de Pb, Cu, Zn, Ni, Sp, Sn, Tl, Ca, Al și Fe concentrîndu-se în partea finală, iar cele de Ag și Mg — în partea inițială a lingoului.

*** Izv. Akad. Nauk S S S R, Metalli, nr. 2, mart.-apr. 1971, p. 82–87.

Stabilizarea automată a lungimii zonei topite în procesul de topire zonară. A fost elaborat un sistem automatizat pentru reglarea și stabilizarea lungimii zonei topite în procesul de recristalizare zonară a lingourilor, bazat pe reglarea parametrilor termici ai procesului, obținuți prin integrarea fluxurilor termice existente în lingou în timpul topirii. Înregistrarea acestor fluxuri se realizează prin intermediul unor termoregulatoare montate în nacelele pentru metal, sau chiar la un capăt al lingoului. Se dă schema aparatului cu ajutorul căruia au fost obținute rezultate bune.

Tolpîgo, V. K., Mihailov, V. A., Vaniukov, A. V., Purcinski, M. S. și Tihonov, S. S., Țvet. Metalli, **44**, nr. 3, mart. 1971, p. 43–45.

CHIMIE ORGANICĂ

Carbonilarea stoichiometrică a halogenurilor de aril cu tetracarbonil de nichel în prezență de acetat de potasiu. Tetracarbonilul de nichel este foarte reactiv în carbonilarea halogenurilor organice, în special pentru cele de aril și alil. Cercetîndu-se reacția stoichiometrică între halogenuri de aril și $Ni(CO)_4$, în metanol, cînd rezultă esterul corespunzător, s-a constatat că ea este favorizată de adăugarea de acetat de potasiu la reactanți; se obțin patru molecule de ester dintr-o moleculă de $Ni(CO)_4$. Se conclude că $Ni(CO)_4$ este inițiatorul carbonilării, iar regenerarea lui este etapa determinantă de viteză.

Pe baza rezultatelor obținute se discută procesul de carbonilare a halogenurilor de aril cu CO, catalizată de $Ni(CO)_4$, la temperaturi și presiuni înalte.

Nakayama, M. și Mizoroki, T., Bul. Chem. Soc. Japan, **44**, nr. 2, febr. 1971, p. 508–513.

Obținerea mononitroetilbenzenului de înaltă puritate. A fost pusă la punct o metodă pentru sinteza mononitroetilbenzenului, efectuată în următoarele condiții de lucru: s-a folosit pentru nitrare un exces de 2% dintr-un amestec format din 20 părți în greutate HNO_3 și 65 părți în greutate H_2SO_4; intrarea s-a efectuat la temperatura de 15°C, timp de 60 minute, în mod continuu.

Masa de reacție conținea 42% *p*-nitroetilbenzen, randamentul fiind de 95%. În masa de reacție nu s-a identificat dinitroetilbenzenul. Nitrarea s-a efectuat în două reactoare succesive, dispuse în cascadă. Produsul obținut se caracterizează prin stabilitate: după un interval de 230 ore de încălzire la 140°C, sub o presiune de 35 torr, nu s-a constatat formarea de produse rășinoase.

Zdrojek, T., Zyto, D. și Ziolko, M., Chem. Prüm. **21(46)**, nr. 4, apr. 1971, p. 161–163.

Hidrocracarea catalitică a dibenzilului cu un sistem de flux continuu. A fost studiată, cu un sistem de flux continuu, comportarea dibenzilului (DB) în condiții de hidrocracare catalitică, folosind un catalizator din 12% MoO, 3% CoO pe alumină. S-a urmărit influența temperaturii, a timpului de contact și a raportului H_2/dibenzil. S-a constatat, din rezultate experimentale, că raporturi molare H_2/DB sub 20 și timpuri de contact de circa 0,3 s favorizează reacția de dehidrogenare la stilben, independent de temperatură; la timpuri de contact mai mari de 1s, dehidrogenarea se produce numai la temperaturi peste 470°C.
Raporturi H_2/DB de 20—30 dau randamente bune în etilbenzen, la timpuri de contact de 1—2 s.

Fortina, L., Maggiore, R., Toscano, R., Chim. Ind. (Milano), **53**, nr. 3, mart. 1971, p. 250—253.

Studiul reacției urotropinei cu acizi diluați. Numărul de molecule de acid care iau parte la legături donor-acceptoare la formarea compușilor moleculari cu urotropina este întotdeauna mai mic de patru, chiar și în cazul unui exces mare de acid. În lucrare s-a urmărit dependența dintre compoziția compușilor moleculari formați și tăria acidului.
S-a studiat reacția soluțiilor apoase ale acizilor: formic, acetic, cloracetic, azotic și clorhidric cu soluții de urotropină la $18 \pm 0{,}1$°C. Pentru toate sistemele studiate s-a determinat devierea masei specifice de la aditivitate.
Formarea compușilor moleculari s-a determinat prin prezența maximelor locale pe izotermă și a punctelor particulare pe izoterma indicilor de refracție.
Rezultatele obținute au arătat existența unei dependențe între pK_a a acizilor și numărul de molecule care iau parte la formarea compusului.

Belkin, D. I., Belkina N. V., și Rozkin, M. I., J. Obș. Him. **41**, nr. 3, mart. 1971, p. 655—657.

Obținerea și proprietățile β-oxinitroesterilor. S-a studiat condensarea oxidului de propenă și a epiclorhidrinei cu nitroalcoolii primari, secundari și terțiari. Structura β-oxinitroesterilor obținuți a fost stabilită cu ajutorul unor reacții chimice, precum și prin metodele spectrografiei de masă și în infraroșu. S-a stabilit că β-oxinitroesterii se transformă prin hidroliză în 1,4-dioxanone, care, în prezența diferiților reactivi se deciclizează relativ ușor. Se indică metodele de preparare a compușilor cercetați și se dau principalele caracteristici fizico-chimice ale acestora.

Malinovski, M. S., Iudasina, A. G., Korceaghina, A. M. și Avramenko, V. I., Ucr. Him., J., **37**, nr. 4, apr. 1971, p. 353—358.

Inhibarea oxidării acidului L-ascorbic de către hidrați de gaz de tip II. Cristale de hidrați de gaz clasici pot exista ca structură fie de tip I, fie de tip II, ambele având simetrie cubică; moleculele prea mari pentru cavitățile structurii de tip I favorizează formarea hidraților de tip II. Oxidarea acidului L-ascorbic s-a dovedit a fi inhibată de hidrații de gaz (clatrați apoși, respectiv hidratați) CCl_3F, CCl_2F_2 și C_3H_8, în domeniul de temperatură de la +6°C la —17°C. La acești hidrați, cavitățile mai mari pot reține molecule de CCl_3F, CCl_2F_2 și C_3H_8, pe cînd cele mici — reprezentînd două treimi din numărul total — absorb practic tot oxigenul atmosferic împiedicînd participarea lui la reacții de oxidare.
Pentru studiul procesului a fost ales în mod special acidul L-ascorbic (vitamina C), întrucît deteriorarea lui este importantă în cazul stocării alimentelor la temperaturi scăzute.

Thompson, L. U. și Fennema, O. J. Agr. Food Chem., **19**, nr. 2, mart.-apr. 1971, p. 231—235.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Alchilarea benzenului cu esteri ai acizilor carboxilici în prezența clorurii de aluminiu. Studierea reactivității compușilor carboxilici în prezența clorurii de aluminiu s-a făcut prin compararea activității la o serie de esteri (XOC (Y) = O) în reacția de alchilare a benzenului la 80°C și raport molar ester: $AlCl_3 = 1:1$.
Rezultatele etilării benzenului cu $C_2H_5OC(Y) = O$ în care Y = — CH_3, —C_6H_5, —n—C_3H_7, —CH_2Cl, —$CHBr_2$, —$CHCl_2$, —CBr_3, —CCl_3 au arătat că cea mai mare activitate o prezintă esterul etilic al acidului tricloracetic (randament în etilbenzen 95%) în timp ce esterii etilici ai acizilor acetic, benzoic, trimetilacetic sînt practic inactivi. În afara esterilor etilici, reacția de alchilare a benzenului are loc și cu n-alchilesteri ai acizilor acetici halogenați (esterul benzilic și propilic al acidului tribromacetic). Creșterea ramificării radicalului alcoolului din molecula esterului duce la creșterea vitezei de alchilare.
În cazul esterilor acidului tribromacetic $XOC(CBr_3) = O$ (X = — CH_3, —C_2H_5, —$CH_2C_5H_5$, —n-C_3H_7, izo—C_3H_7, *terț*—C_4H_9) alchilarea cu ester *terț*.-butilic decurge foarte ușor la 35°C, randamentul în *terț*-butilbenzen reprezentînd valoarea maximă de 90%.
Influența structurii esterului este lămurită (spre deosebire de influența structurii hidrocarburii aromatice); substituenții electronegativi Y, care duc la creșterea proprietăților electronacceptoare ale grupării carboxilice, duc și la mărirea vitezei de alchilare.

Traven, V. F., și Stepanov, B. I., J. Org. Him., **7**, nr. 3, mart. 1971, p. 511—513.

Ditiolenchelați. Ditiolenchelații manifestă proprietăți deosebite, datorită faptului că conțin liganzi nesaturați cu un număr par de orbitali π verticali și că orbitalul π inferior, neocupat, datorită atomilor de sulf terminali, manifestă numai slabe proprietăți de legătură. Ca urmare, complecșii pot apare în mai multe trepte de oxidare, care pot trece unele în altele prin reacții monoelectronice. (Potențialele redox respective depind esențial de substituenții de la liganzi și în mică măsură de cei de la atomii centrali). Chelații tind spre delocalizări de electroni π, ceea ce poate duce la geometrii de coordinație deosebite.
De asemenea s-a constatat că multe proprietăți ale ditiolenchelaților sînt determinate de natura și topologia liganzilor și apoi de atomul central.
Articolul are 194 de referințe bibliografice.

Hoyer, E. și Dietzsch, W., Z. Chem. (Leipzig), **11**, nr. 2, febr. 1971, p. 41—18.

Metode moderne de fabricare a acidului adipic. În producția mondială a fibrelor sintetice, un loc însemnat îl ocupă fibrele poliamidice. Materia primă pentru obținerea nylonului o constituie acidul adipic.
Cantități însemnate de acid adipic sînt utilizate de asemenea în sinteza poliesterilor, a cauciucului sintetic, a coloranților, produselor farmaceutice etc.
Producția mondială de acid adipic este de circa 1 milion t/an. În lucrare se încearcă o sistematizare a materialului existent în literatură privitor la metodele de obținere a acidului adipic și se analizează schemele tehnologicale proceselor aplicate industrial. Sînt trecute în revistă principalele căi de obținere a acidului adipic, metodele aplicate industrial fiind analizate mai pe larg. Prima cale — oxidarea într-o singură etapă a ciclohexanului cu aer — duce la formarea unui amestec complex de reacție din care separarea acidului adipic de puritate ridicată prezintă dificultăți însemnate, procesul se desfășoară cu viteză mică, gradul de conversie a ciclohexanului este scăzut —motive pentru care oxidarea într-o singură treaptă nu este aplicată industrial. În continuare sînt descrise metodele de oxidare a ciclohexanului în două etape folosind ca oxidant acidul azotic. Sînt arătați factorii care influențează asupra oxidării (temperatură, presiune, durata procesului, cantitatea de catalizator, inițiatori) și rezultatele obținute (conversie, randament).

Veselciakova, T. L., Preobajenskii, V. A. Goldman, A. M. și Furman, M. S., Him. Promișl., nr. 3, mart. 1971, p. 163—168.

Cinetica sintezei ureei în aparate de dimensiuni industriale. Sînt propuse o serie de ecuații obținute pe baza cercetării cineticii reacției, aplicabile în calculele tehnologice (ecuația de calcul a productivității specifice pentru presiuni sub 200 at și peste 200 at).
Pe baza ecuației de calcul a productivității în funcție de gradul de conversie și de volumul producției se calculează volumul coloanei de sinteză.
Compararea mărimilor calculate și a celor reale ale volumului coloanelor industriale pentru sinteza ureei cu datele experimentale privind regimul lor tehnologic de lucru justifică ipoteza că coloana industrială de sinteză poate fi considerată ca un aparat de amestecare ideală pentru volume cuprinse între 0,7 și 41 m^3.
S-au studiat: dependența productivității specifice a coloanei ($kg/m^3 . h$) de încărcarea specifică a coloanei raportată la CO_2 ($kg/cm^3 . h$) la 190°C și 190 at; dependența productivității specifice și a fracțiunii de echilibru a fazei gazoase de presiunea sistemului (200—500 atm); dependența gradului de conversie

de raportul molar amoniac: bioxid de carbon în amestec la intrarea în reactor; dependența gradului de conversie și a temperaturii de sinteză (200—230°C) în regim autoterm de raportul molar amoniac: bioxid de carbon, la o presiune de 500 at.

Kuceriavii, V. I., Gorbușenko, V. A., J. Prikl. Him, **44**, nr. 3, mart. 1971, p. 550—554.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Cercetări asupra reziduurilor pesticidelor. Se prezintă rezultatele centralizate în urma efectuării unui mare număr de cercetări privind reziduuri găsite în plante ale următoarelor pesticide: 2,4-D, monolinuron, linuron, buturon și clortoluron. Reziduurile provenite din pesticidele pe bază de uree au fost descoperite în paiele cerealelor, în fructele de căpșuni, ca și în grăunțele cerealelor, în timp ce reziduurile preparatului 2,4-D nu au fost identificate în aceleași culturi. S-a stabilit că preparatele 2,4-D, diuron și terbutin suferă o degradare rapidă în soluri și că prezența reziduurilor acestor substanțe în soluri în timpul recoltării nu constituie un pericol pentru culturile următoare.

Kostowska, B., Rola, J. și Witex, S., Przem. Chem. **50**, nr. 3, mart. 1971, p. 174—175.

Tendințele de dezvoltare în producția mijloacelor chimice pentru protecția plantelor. Într-un amplu articol de sinteză se analizează factorii care influențează în mod direct sau indirect industria preparatelor chimice pentru protecția plantelor. Se prezintă o clasificare a pesticidelor (inclusiv a celor mai noi preparate, utilizate pe plan mondial) și condițiile pe care trebuie să le îndeplinească acestea pentru a fi eficiente din punctul de vedere al creșterii productivității agricole și a reducerii prețului de cost al recoltelor. De asemenea se dau condițiile biologice și ecologice impuse pentru pesticide. Se indică tendințele actuale pe plan mondial în domeniul producției de zoocide, ierbicide și fungicide.

Fulde, St., Przem. Chem., **50**, nr. 3, mart. 1971, p. 121—137.

CHIMIE ANALITICĂ

Reacții cinetice de oxido-reducere. III. Determinări iodometrice ale unor substanțe organice. Prin acțiunea iodului, în mediu alcalin, asupra unor substanțe organice se pot produce trei tipuri de reacții: substituție (de exemplu reacția iodoformică), oxidare (de exemplu trecerea formaldehidei la acid formic) sau adiția la o combinație nesaturată. Ținînd seamă că iodul liber în soluție se dovedește activ atunci cînd se mărește potențialul unui electrod de Pt și că o serie de reacții cu iod se desfășoară cu viteze diferite, s-au putut folosi titrări redox cinetice pentru determinarea iodometrică a unor substanțe organice. Studiile s-au referit la titrări cinetice cu soluții de iod în mediu de NaOH 1M ale unor soluții milimolare sau chiar mai diluate de acetaldehidă, acetonă, acetofenonă, metiletilcetonă, metilizobutilcetonă ca atare, sau acetaldehidă, respectiv acetonă, pe lîngă formaldehidă și etanol sau metanol, în amestec.

Tocksteinova, D. și Tockstein, A., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **36**, nr. 3, mart. 1971, p. 1 111—1 120.

Studiul compușilor organici prin spectroscopie de masă. Analiza cantitativă a amestecului de cortizon și acetat de cortizon. S-a efectuat studiul spectroscopic al acetatului de cortizon, cortizonului și amestecului acestora pe un spectrometru de masă MI — 1305, demonstrîndu-se posibilitatea analizei cantitative pe această cale a amestecurilor care se formează la hidroliza fermentativă a acetatului de cortizon.

Rezultatele obținute sînt interpretate. De asemenea, se face o comparație a acestei metode cu metodele separării cromatografice pe hîrtie, pe strat subțire (sensibilitatea metodei, durata analizei, precizia determinării), prezentîndu-se comparativ rezultatele analizei amestecurilor obținute prin spectroscopie de masă și metodele cromatografice. Reiese că rezultatele obținute sînt superioare celor obținute prin metodele cromatografice: sensibilitatea 0,5—1 μg, precizia ± 2%, durata analizei 15 min.

Ziakun, A. M., Salctîmakov, V. A., și Vagabova, L. M. Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him. nr. 3, mart 1971, p. 560—562.

Metodă pentru determinarea cantitativă a sulfului și a halogenilor în substanțele organice. A fost pusă la punct o nouă metodă pentru determinarea cantitativă a sulfului și a halogenilor în substanțele organice, bazată pe descompunerea probei prin încălzire cu siliciură de magneziu, urmată de dozarea sulfului și a halogenilor într-un aparat special de difuziune. În acest aparat, hidrogenul sulfurat, degajat din soluția obținută prin dizolvarea probei dezagregate, este dozat cu un amestec de sulfat de zinc și acetat de sodiu, trecînd în ZnS, insolubilă. Halogenii se determină în soluția, liberă de H_2S, prin metoda Volhardt. Eroarea absolută a metodei, atît pentru sulf cît și pentru halogeni, este de ± 0,25%.

Osadcii, V. D. și Fedoseev, P. N., Ucr. Him. J., **37**, nr. 4, apr, 1971, p. 363—364.

DIVERSE

Probleme referitoare la păstrarea produselor cosmetice. O problemă critică de intensitate crescîndă în industria produselor cosmetice este contaminarea microbială a multora din aceste produse.

În articol sînt discutate o serie de cauze care produc asemenea contaminări și sînt prezentați ingredienți ce conțin Phenonip (amestecuri bazate pe esteri ai acidului *p*-hidroxibenzoic) folosiți pentru unele produse cosmetice.

Articolul are 29 de referințe bibliografice.

Boehm, E. E. și Maddox, D. N., Manufacturing Chem. Aerosol. News., **42**, nr. 4, apr. 1971, p. 41—43.

Desodoranți și antitranspiranți sub formă de aerosoli — Tehnică și fiziologie. Sînt prezentate diferitele tipuri mai importante de desodoranți și antitranspiranți, cu sublinierea diferențelor între ele, precum și a comportării organismului omenesc la folosirea lor.

Tauscher, W., Seifen-Öle - Fette-Wachse. Kosmetik. Chem. Tech. Ind., **97**, nr. 10, mai 1971, p. 319—322.

Posibilități de aplicare și aparaturi pentru cleiuri. În articol se prezintă problemele mai importante care rezultă la tratarea mecanică a cleiurilor, precum și tipurile comerciale de utilaje folosite la aplicarea acestora Pe baza caracteristicelor cleiurilor, se face o diferențiere între utilaje: utilaje pentru încleiere la rece (cleiuri de dispersie pe bază apoasă și cleiuri pe bază de solvenți) și utilaje pentru încleiere prin topire.

Vierdich, K. H., Seifen-Öle-Fette-Wachse. Kosmetik. Chem. Tech. Ind., **97**, nr. 10, mai 1971, p. 339—343.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43404

PREZENTAREA MANUSCRISELOR

Materialele se pot prezenta redacției spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate, pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din țară sau străinătate. Prin apariția unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parțial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizația Comitetului de redacție al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoțit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacției în două exemplare bătute la mașină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură față a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depășească 13 pagini bătute la mașină (fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depășească trei pagini scrise la mașină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret și complet, conținutul lucrării.
2. *Prenumele și numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secției* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă și limpede; se vor evita repetări și lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuție originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor și partea de discuție.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar și concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita considerațiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu și concis posibil în vederea posibilității reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuția rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel științific, ținîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrșitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

4.3. Nomenclatura trebuie să fie corespunzătoare, clară și univocă și să se conformeze cît mai exact cu putință regulilor pentru nomenclatura chimiei. În text este preferabil să se folosească numele substanțelor în loc de formule chimice [de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $(C_5H_6COO)_2$]; totuși formulele tuturor substanțelor mai puțin bine cunoscute trebuie prezentate cel puțin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compușilor.

4.4. Diagramele, figurile și fotografiile vor fi desemnate „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în tex. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar și explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, și nu clișee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului și numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unitățile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la mașină în text; cele care nu se pot culege tipografic și, deci, necesită clișee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clișeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările și unitățile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare și indicațiilor date în anexă.

5. *Indicațiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării și notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: și), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediție de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariției și pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referința nu a fost citită în original, se va indica după ea și revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărți sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui, titlul cărții, numărul ediției în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariției, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, țara și numărul patentului, data și revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conținutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă și clară, scopul și conținutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa* și *numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuțiile cu redacția și să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacționale esențiale pe manuscrise redacția va cere aprobarea autorilor. Aceștia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032—59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greșeli tipografice sau erori; nu se va ține seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacției Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: **Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere — REVISTA DE CHIMIE, Bd. N. Bălcescu, 16, Sector I, București.**

Str. Aleea Uzinei nr. 8 tel. interurban 3

Livrează:

Amoniac

Acid azotic 98% şi 53%
Sulfat şi hidrat de hidrazină
Bicarbonat de amoniu tehnic
Bicarbonat de amoniu alimentar
Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (oleum)
Acid sulfuric pentru acumulatori
Sulfit de sodiu tehnic anhidru
Sulfit de sodiu cristalizat pentru uz fotografic
Metanol de sinteză
Formaldehidă tehnică
Paraformaldehidă
Hexametilentetramină tehnică
Hexametilentetramină farmaceutică
Adezivi ureoformaldehidici pentru industria lemnului (Urelit P.C.R.)
Răşini ureoformaldehidice pentru împîsliturl de sticlă (Urelit I.S.)
Răşini ureoformaldehidice pentru apreturi textile (Viopret T.R.)
Schimbători de ioni:

Vionit CS-3-cationit puternic acid
Vionit AT-1-anionit puternic bazic
Vionit AS-1-anionit mediu bazic
Nitroceluloze

Produce prin unităţile sale:

- ◇ UZINA POLICOLOR — Bucureşti, Bd. Ion Şulea nr. 309
- ◇ UZINA SINTEZA — Oradea, str. Chimiei nr. 3—7
- ◇ UZINA AZUR — Timişoara, str. Peneş Curcanul nr. 5
- ◇ UZINA SOLVENTUL — Timişoara, Spl. N. Titulescu nr. 31

EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR
Pentru acoperirea suprafeţelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane etc.

EMAILURI CU USCARE LA AER
Pentru industria mobilei, industria constructoare de maşini: automobile, tractoare, utilaje electrocasnice etc. ...

VOPSELE PENTRU CONSTRUCŢII
Pentru finisarea construcţiilor de zidărie în interior şi exterior.

RĂŞINI POLIESTERICE NESATURATE
Pentru lacuri de mobilă şi pentru prelucrarea în industria maselor plastice.

GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ
Aplicabile prin procedeul: imersie flow-coating, stopire.

CERNELURI DE TIPAR
DETERGENŢI
PRODUSI AUXILIARI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ
PLASTIFIANŢI
SOLVENŢI

GRUPUL INDUSTRIAL DE SĂPUN ȘI DETERGENȚI

Șos. Colentina, nr. 54, sector 2 București — Telef. 35.15.00

Stela

FABRICA DE SĂPUN "STELA" **București,** Șoseaua Colentina nr. 54

Apollo

FABRICA DE SĂPUN "APOLO" Galați, Str. Științei nr. 58

Steaua

FABRICA DE SĂPUN "STEAUA" Sibiu, str. Teilor, nr. 16

Timișoara

FABRICA DE DETERGENȚI "TIMIȘOARA" Calea Buziașului nr. 3 - 5

Nivea

FABRICA CHIMICĂ "NIVEA" Brașov, Str. Karl Marx, nr. 42

Dero

FABRICA DE DETERGENȚI "DERO" Ploiești, Str. Republicii 291

Mărășești

FABRICA CHIMICĂ "MĂRĂȘEȘTI" Str. Națională nr. 6

Sin

FABRICA CHIMICĂ "SIN" București, Splaiul Unirii nr. 170

OFERĂ PENTRU EXPORT URMĂTOARELE PRODUSE:

- **Săpunuri de toaletă, medicinale, cremă de ras și paste de dinți**
- **Săpun de rufe**
- **Detergenți**
- **Acizi naftenici distilați**
- **Naftenați metalici**

UZINA DE SUPERFOSFATI SI ACID SULFURIC

USAS NAVODARI

Produce:

PENTRU INDUSTRIE

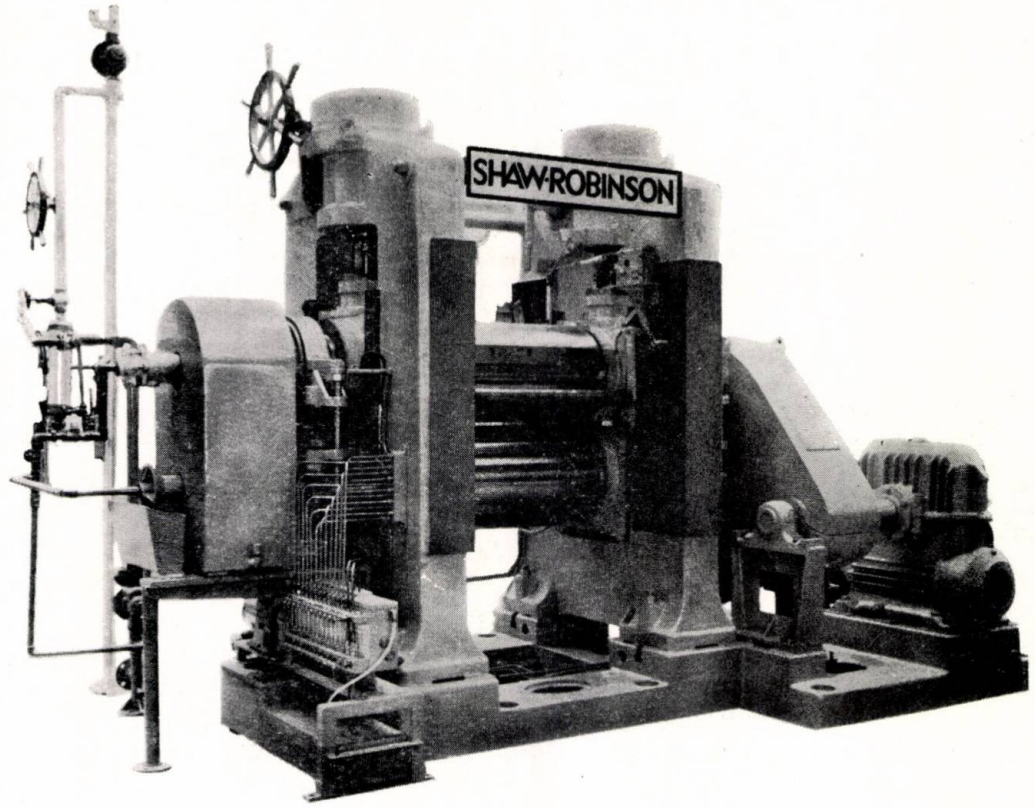
Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
Acid sulfuric reactiv
Nămol selenios
Cenuşi de pirită cu 52% Fe
Acid fosforic
Acid fluosilicic
Criolit
Fluorură de sodiu
Fluorură de aluminiu tehnică
Fluorotitanat de potasiu
Bioxid de siliciu coloidal
Bioxid de zirconiu
Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat
46—48% P_2O_5
Superfosfat simplu pulbere
18—20% P_2O_5
Superfosfat simplu granulat
18—20% P_2O_5

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI

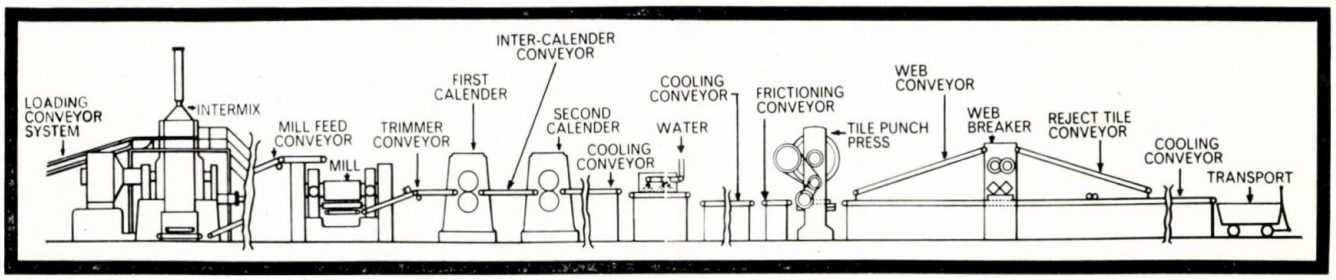
PLACI DE AZBEST VINILIC



Firma Francis Shaw dispune de mașinile și experiența necesară care asigură o calitate superioară și economicitate

Grupul de întreprinderi Francis Shaw oferă mașinile și serviciile tehnice pentru fabricarea de plăci de azbest vinilic și alte produse pentru pardoseli. Echipamentul poate fi livrat sub formă de mașini individuale sau ca linii complete de producție. Printre mașini se numără calandre cu două valțuri, special proiectate cu toate dispozitivele anexe, malaxoare internixe și concasoare.

Firma Francis Shaw dispune de linii pentru producerea de plăci în multe țări din Europa orientală și occidentală, precum și în alte părți ale lumii. În orice parte a lumii s-ar afla unitatea de producție Francis Shaw asigură o cooperare și servicii ireproșabile de la planificare pînă la producție.



Producători în domeniul industriilor cauciucului și materialelor plastice

MAȘINI DISTINCTE, FABRICI ȘI PROIECTE COMPLETE PENTRU INDUSTRIILE CAUCIUCULUI ȘI MATERIALELOR PLASTICE

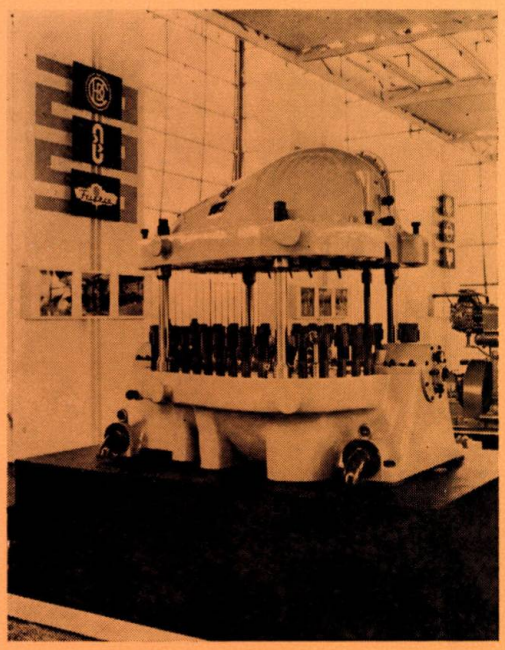
Îndelungata noastră experiență în domeniul proiectării și fabricării de utilaje pentru industriile cauciucului și materialelor plastice ne permite să producem fabrici complete, inclusiv instalarea și punerea în funcțiune a acestora.

Prin firma Francis Shaw se pot obține servicii multiple în lumea întreagă.

PUBLICOM

FRANCIS SHAW FRANCIS SHAW & Co. Ltd.

Biroul de vînzări al grupului: Manchester (Anglia)
Telegrame: Calender Manchester. Tel.: 061—2231313 (15 linii)
Telex: 667057
Birouri la Londra, Birmingham și Canada
Agenți și deținători de licențe în lumea întreagă.



Turbocompresorul centrifugal cu un singur corp T K 6 RMD 44-Vera, construit în uzina modernă CKD — Secția compresoare, este destinat folosirii în industria petrolieră și petrochimică, fiind folosit la comprimarea amestecurilor de hidrocarburi în greutate moleculară variabilă astfel încît să se obțină o presiune constantă la refulare. Acest turbocompresor a fost elaborat astfel încît să corespundă condițiilor severe de funcționare impuse de industriile moderne, adică consum redus de energie, siguranță în funcționare mărită, care să garanteze o exploatare permanentă timp de circa 8 000 h/an.

Rotorul, confecționat din oțel înalt aliat, este montat pe două lagăre radiale dintre care unul este combinat cu un opritor care preia forța longitudinală care ia naștere în rotor; acesta este constituit din șase roți mobile. Etanșeitatea reciprocă între aceste roți mobile este asigurată prin îmbinări de etanșare cu labirint. Pentru a se împiedica scăpările de gaze din corpul compresorului în sala mașinilor în timpul funcționării, turbocompresorul a fost prevăzut cu o cutie de etanșeitate cu ulei, de construcție CKD.

Turbocompresorul se adaptează la diferitele condiții de exploatare în funcție de compoziția diferită a amestecului aspirat care variază cu instalațiile cu care lucrează.

TURBOCOMPRESORUL TK 6 RMD 44 (VERA) PENTRU AMESTECURI DE HIDROCARBURI

Debitul turbocompresorului este de 13 000 m^3/h, presiunile de aspirație 1,02 kg/cm^2, presiunea finală la refulare 13 kg/cm^2, viteza de regim 13 200 rot./min.

Noua concepție a acestui aparat, care se distinge prin reducerea numărului de roți mobile, constituie un deosebit aport pentru beneficiar, deoarece se manifestă printr-o gamă largă de reglaj, printr-un gabarit redus care rezolvă economie de spațiu, printr-o exploatare comodă datorită automatizării, prin reducerea numărului de piese de schimb (aceleași aparate servesc la diferite utilizări).

PENTRU O DOCUMENTARE MAI DETALIATĂ, VĂ RUGĂM SĂ VĂ ADRESAȚI EXPORTATORULUI EXCLUSIV DE TURBOCOMPRESOARE

pragoinvest

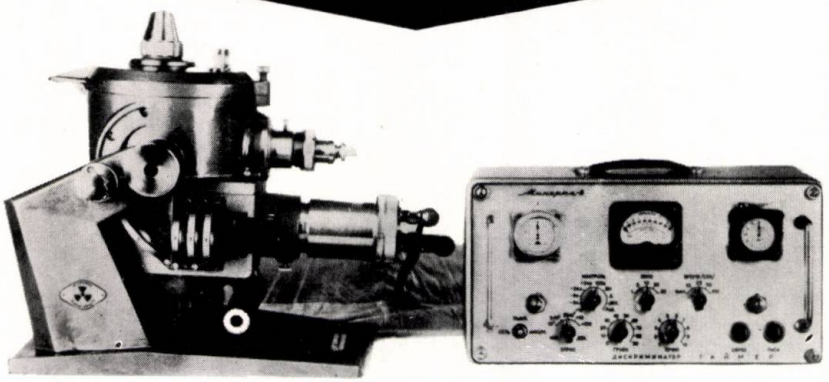
ÎNTREPRINDERE DE COMERȚ EXTERIOR,
CUTIA POȘTALĂ 890, PRAGA 9, CEHOSLOVACIA.

Vizitați expoziția noastră la Tîrgul Internațional de construcții de mașini de la Brno, care va avea loc de la 11 la 20 septembrie 1971.

ČKD PRAHA

ANALIZOARE RADIOMETRICE
CU RAZE X

MINERAL-3



Ar		Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
						Fe Co Ni

pentru analiza rapidă cantitativă a materiilor prime minerale conținînd elemente naturale cu număr atomic de la 26 la 80.

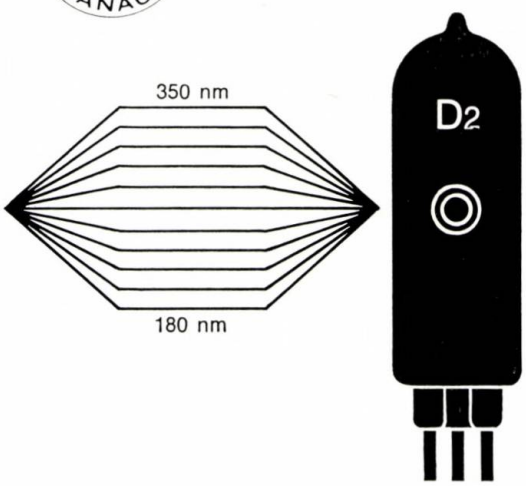
Techsnabexport

Adresa noastră: V/K TECHSNABEXPORT
MOSCOVA G. 200 U.R.S.S.
Telefon: 244—32—85 — Telex: 239

DEUTERIUMLAMPEN

ORIGINAL - HANAU

Für Industrie und Labor



Lămpi de imersiune
ORIGINAL HANU

Pentru industrie și laborator

Lămpi de imersiune pentru fotochimie.
Presiune înaltă — col. Hg: 150 W pînă la 40 kW.
Presiunea joasă — col. Hg: 15 W pînă la 150 W (Pentru presiune înaltă — col. Hg dotată cu metal-halogenid).
Program complet pentru întrebuințări în laborator și producția industrială.

VĂ RUGĂM CEREȚI
PROSPECTELE NOASTRE DETALIATE.

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

6450 HANAU

ORIGINAL HANAU
QUARZLAMPEN GMBH

ORIGINAL HANAU

PUBLICOM

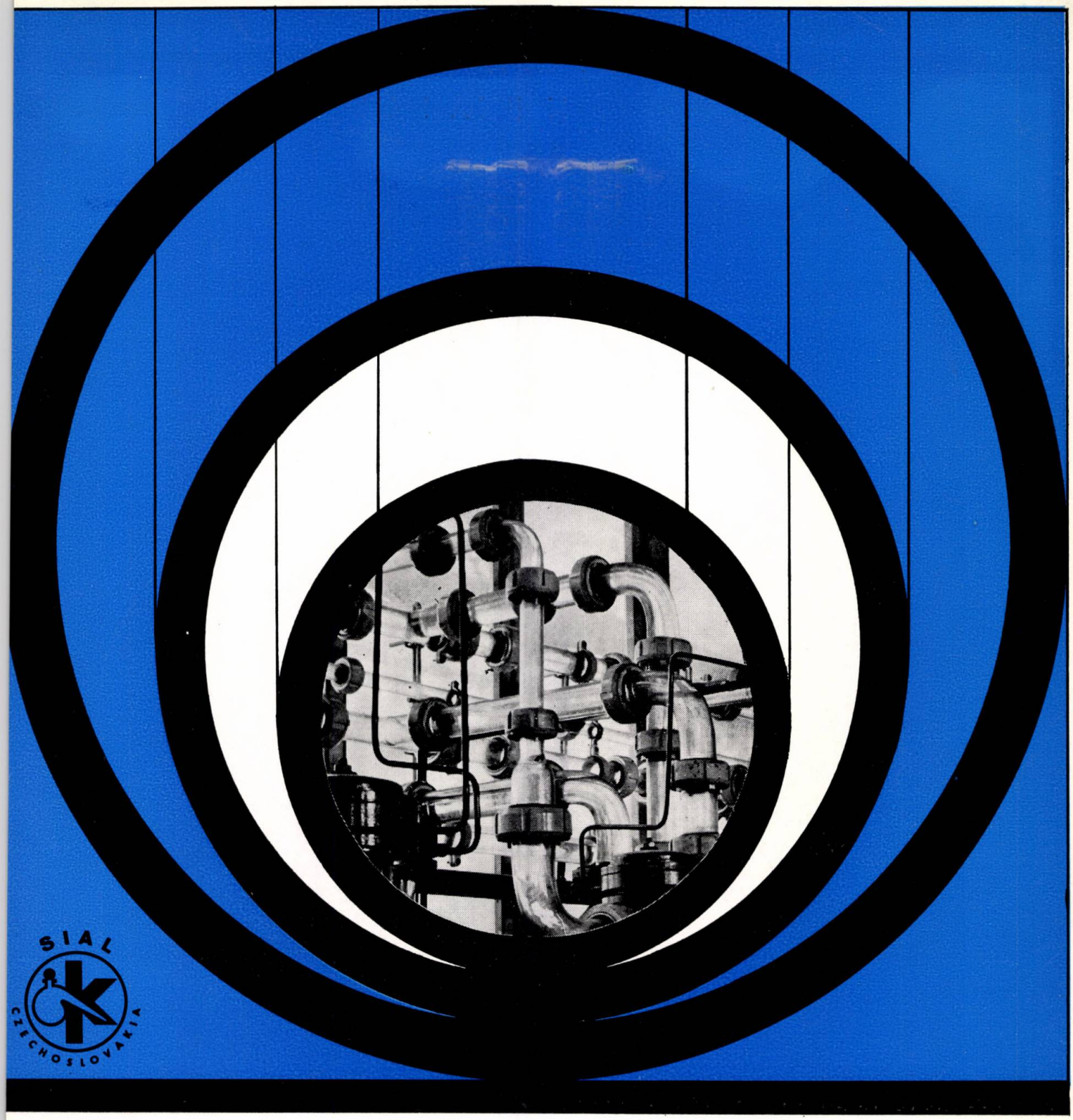
În perioada 14—20 octombrie 1971
are loc pe noul teren al tîrgului cel de al 5-lea congres cu expoziție pentru automatică și tehnica măsurătorilor.
Această manifestare reprezintă centrul întrunirilor din domeniul automaticii și tehnicii măsurătorilor pentru cercetare, dezvoltare, industrie și economie.

Informații primiți: Düsseldorfer Messegesellschaft mbH—NOWEA—4 Düsseldorf, Messegelände, Tel.: 4 40 41 Arbeitsgemeinschaft INTERKAMA, 4 Düsseldorf, Duisburger, Str. 1a, tel: 48 88 60.

INTERKAMA'71

Interkama'71 Düsseldorf

PUBLICOM



CONDUCTE DE STICLĂ SIAL ®

Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică în vertical, din masa de sticlă specială, borosilicat SIAL ®. Această sticlă prezintă o rezistență mare chimică și mecanică și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale.

Țevile de sticlă sînt produse cu diametru interior de 15, 25, 32, 40, 50, 60, 65 mm, cu lungimi pînă la 3 000 mm, însoțite de o serie completă de piese auxiliare. Parametrii tehnici ai posibilităților de folosire: presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130°C, șoc termic 90°C la creșterea temperaturii, și 60°C la scăderea temperaturii, fac posibilă folosirea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, care lucrează cu transportul de fluide.

Importator: TEHNOIMPORT, C. P. 110 — București. MAȘINIIMPORT, Calea Victoriei 133, București
Producător: Slovenské závody technického skla. Bratislava, Cehoslovacia
Exportator: GLASSEXPORT A. G., Liberec, Cehoslovacia

PUBLICOM

Din programul nostru de producție

VEBA reunește interese chimice vaste sub denumirea nouă VEBA-CHEMIE AG.
Știintá și tehnicá formează fundamentul programului de producție în uzinele Gelsenkirchen, Bottrop, Wanne-Eickel, Embsen, Langelsheim, Erkenschwick și Drütte.

Știință și experiență sunt bazele pentru produsele cari găsesc o intensă aplicație în sectorul chimic. Noi vă prezentăm aici un sector din programul de producție al VEBA-CHEMIE AG.
La cerere transmitem gratuit materiale de informație, mostre și acordóm ásistență tehnicá.

VEBA-CHEMIE AG

Abteilung SA 59, D 466 Gelsenkirchen-Buer · Telefon (02322) 3861 · Telex 824881
Informatiuni puteți primi din partea reprezentantului nostru:
Firma BRENNTAG GMBH, Abteilung SA 59, D 433 Mülheim (Ruhr), Postfach 320
Telefon: (0213 3) 3021, Telex: 856708 brtgd

Ministerul Industriei Chimice

PETROM

PUTEȚI OBȚINE PRIN INTERMEDIUL PETROM:

- Instalații chimice și rafinării.
- Licențe privind invenții și Know-how.
- Studii de fezabilitate, de amplasament și profil pentru rafinării de petrol, uzine și instalații chimice.
- Cercetări tehnologice și soluționări tehnice în institute specializate în domeniul prelucrării țițeiului și a industriei chimice.
- Proiecte tehnologice, tehnice, de construcții și montaj.
- Extinderi și modernizări de rafinării și uzine chimice existente.
- Utilaje, echipamente și materiale.
- Asistența tehnică pentru montaj și punerea în funcțiune a instalațiilor.
- Instruirea personalului clientului, tehnic și de operare.
- Orice lucrări de inginerie chimică.

PETROM

INTREPRINDERE de STAT
pentru
COMERT EXTERIOR

PETROM * BUCURESTI - ROMANIA * PETROM

Bd. N. Bălcescu nr. 22 ✦ Telefon: 15.69.64. ✦ Telex: 011374 ✦ Adresa te'egrafică: PETROM—București

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI

IMECO

BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Ion Șulea Nr. 246 — Sector 4; Telefon: 12.01.72
Telex: 01 14 48

EXPORT

— Medicamente
— Coloranți
— Reactivi
— Substanțe chimico-farmaceutice
— Cosmetice

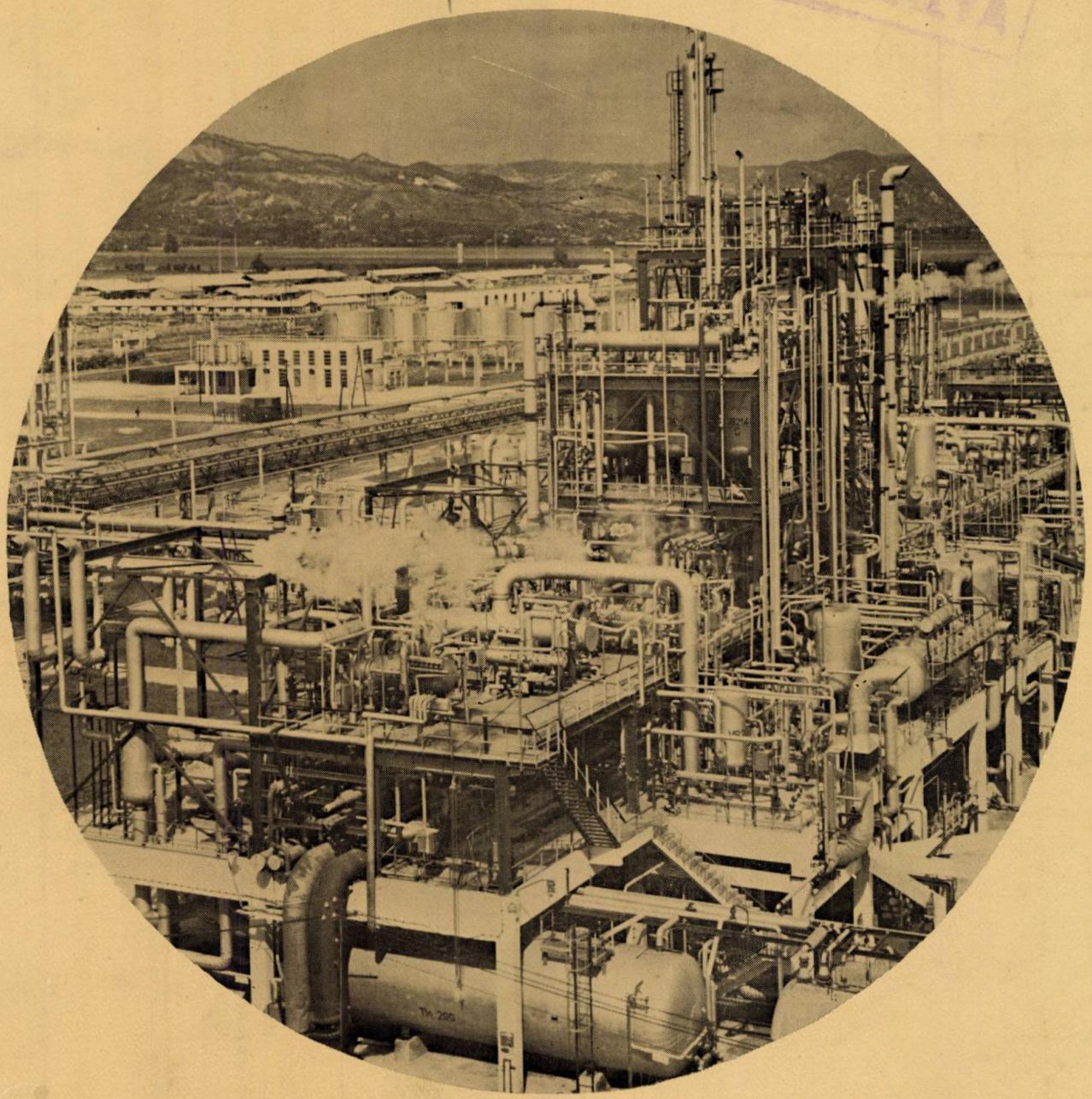
IMPORT

— Substanțe farmaceutice
— Intermediari pentru fabricarea coloranților
— Uleiuri eterice pentru fabricarea cosmeticelor

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

04



9

SEPTEMBRIE
Vol. 22 p. 513 — 576
BUCUREȘTI ★ ROMÂNIA

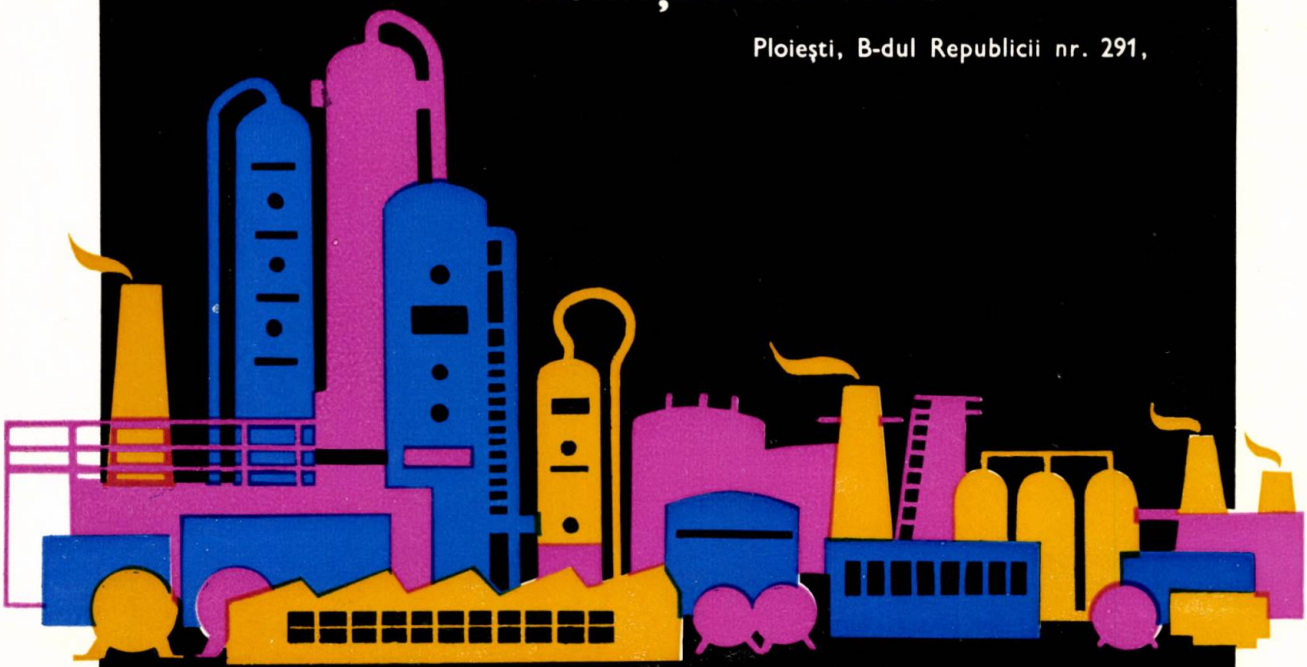
INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

INSTITUTUL DE CERCETĂRI PENTRU CHIMIZAREA PETROLULUI

PETROCHIM

Înființat în 1955

Ploiești, B-dul Republicii nr. 291,



● Elaborează tehnologii, după brevete proprii, pentru obținerea de monomeri pentru cauciucuri sintetice și mase plastice (stiren, divinilbenzen, butadienă etc.)

REALIZEAZĂ CERCETĂRI ÎN DOMENIUL:

● obținerii produselor petrochimice finite (acid adipic, epiclorhidrină, etc.);
● sinteze, catalizatori și adsorbenți pentru industria petrochimică (site moleculare) catalizatori de dehidrogenare și hidrocracare, de oxidare și oxiclorurare;
● sinteze de copolimeri pe bază de stiren;
● studii cinetice ale proceselor de dehidrogenare, oxidare, etc. și studii de activitate a catalizatorilor în procesele respective.

Pentru toate aceste cercetări se asigură controlul analitic (analize spectrografice, cromatografice anorganice și organice), caracterizarea fizico-structurală a catalizatorilor.

Piloții în care Institutul deține experiență în proiectare și exploatare sînt:

● pilot adiabatic și izoterm pentru procese catalitice;
● pilot universal de preparare catalizatori;
● pilot pentru operații unitare de alchilare, oxidare, dehidrogenare, fracționare și purificare extractivă a hidrocarburilor;
● pilot produse de clorurare;
● pilot de oligomerizare diene;
● pilot de policondensări eterogene.

Următoarele procese sînt susținute de brevete în țară și în străinătate și au fost premiate cu 5 medalii de aur și argint, la Saloanele Internaționale de invenții, 1969—1971:

● „Fabricarea stirenului"
● „Procedeu și catalizator pentru obținerea dietil și divinilbenzenului"
● „Procedeu și instalație pentru obținerea acidului adipic".
● „Catalizator pentru dehidrogenarea hidrocarburilor".
● „Procedeu pentru producerea monoalchilbenzenului".

Pentru toate aceste procese, Institutul poate să ofere: — know-how; — licență; — engineering; — specializare personal; — asistență tehnică la aplicarea proceselor.

Informații privind:

PETROM București, nr. 16, B-dul N. Bălcescu, intreprindere de stat pentru valorificarea intregii experiențe românești, în domeniul industriei chimice, vă oferă serviciile sale pentru importul și exportul de instalații chimice, utilaje și echipament pentru industria chimică.

Nr. 9
SEPTEMBRIE
VOL. 22
1 9 7 1

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

I. A. ATANASIU și D. GEANĂ 513—517 **Oxidarea electrochimică a acidului oxalic**

M. TOMESCU, N. DEMIAN, și V. PĂRĂUȘANU 519—524 **Interpretarea cinetică a reacțiilor de esterificare catalizate de schimbători de ioni**

G. POPESCU, M. RADU, C. AURESCU și M. KLANG 525—529 **Stabilitatea emulsiilor pe bază de parafină**

T. D. IONESCU și GH. TUDORACHE 530—532 **Recuperarea amoniacului din apele reziduale prin schimb ionic**

L. FILIPESCU 533—540 **Contribuții la studiul sistemului $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-H^+-PO_4^{---}-Cl^--H_2O$.**

I. PETEU 541—549 **Procesul de carbonatare în fabricația sodei**

R. Z. TUDOSE și GH. CRISTIAN 550—555 **Mecanismul uscării materialelor umede**

I. C. RĂDUCANU 556—562 **Asupra unor aspecte teoretice și aplicative privind studiul electrochimic al mediilor topite**

SCURTE COMUNICĂRI

L. FLORU și C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ : *Derivații ai N-fenil-N'—(l-naftil)—ureei* *p. 563*

CRONICĂ

518, 532

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

565—570

DOCUMENTARE

571—576

RECENZII

562

COMITETUL DE REDACȚIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roșca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă un aspect de la Combinatul chimic Craiova

CHIMIMPORT

EXPORT

INORGANIC SUBSTANCES

- Calcium carbide
- Soda ASH
- Caustic soda
- Sodium bicarbonate
- Sodium silicate
- Calcium chloride
- Lime chloride
- Silicagel
- Sodium dichromate
- Aluminium chloride
- Aluminium sulphate
- Magnesium oxyde
- Magnesium carbonate

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

- Isobutanol
- Octanol (2-ETHYL-HEXANOL)
- Acetone
- Acrylonitrile
- Acetonitrile
- Trichloroethylene
- Methylene chloride
- Propylene
- Phenol
- Alkylamines

CARBON BLACKS

Types: ISAF, ISAF-HS, HAF, HAF-HS, FEF, SRF-I, SRF-II, PMC

AGRICULTURAL CHEMICALS

- Insecticides based on dichlorodiphenyl-trichloro-ethane
- Insecticides based on hexachloro-cyclohexane
- Criptodin (fungicide on basis of Ehtyl-mercurie-chloride) 2,4 D (weed killer)
- Choline chloride 70% solution (animal feed supplement)

METAL NAPHTENATES

- Lead naphthenate
- Manganese Naphthenate

ORGANIC ACIDS

- Formic acid
- Oxalic acid
- Naphthenic acids

We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

CHIMIMPORT — BUCHAREST — ROMANIA

Bd. Republicii 10 or P. O. Box 525
Cable : CHIMIMPORT BUCHAREST
Telex: 184 and 185—Tel. 16.06.36

CHIMIMPORT
BUCURESTI

CONTENTS

I. A. ATANASIU, D. GEANĂ

The Electrochemical Oxidation of the Oxalic Acid 513

M. TOMESCU, N. DEMIAN, V. PĂRĂUŞANU

The Kinetic Interpretation of the Esterification Reactions Catalysed by Ion Exchangers 519

G. POPESCU, M. RADU C. AURESCU, M. KLANG

The Stability of Paraffin-Based Emulsions 525

T. D. IONESCU, GH. TUDORACHE

Ammonia Recovery from Residual Waters 530

L. FILIPESCU

Contributions to the Study of the System: $K^+ - (C_2H_5)_3NH - H^+ - PO_4 - Cl - H_2O$ 533

I. PETEU

The Carbonatation Process in Soda Production 541

R. Z. TUDOSE, GH. CRISTIAN

The Moist Material Drying Mechanism 550

I. C. RĂDUCANU

Some Theoretical and Applicative Aspects Concerning the Electrochemical Study of Melted Media 556

L. FLORU, C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ

Derivates of N-Phenyl-N'-(1-naphtyl)-urea 563

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

I. A. Atanasiu, D. Geană: **The Electrochemical Oxidation of the Oxalic Acid**

The electrochemical oxidation of the oxalic acid on glossy Pt anode at room temperature by the potentiostatic method has been studied. A Tafel slope of 103 mV and a subunitary reaction order as against the concentration of the non-dissociated oxalic acid have been obtained.
Two reaction mechanisms involving the adsorption on electrode are suggested and a mathematical analysis of the kinetics of oxidation process is presented on this basis.
The theoretical results (Tafel slope, reaction order) satisfactorily agree with the experimental ones and this allows to make some considerations concerning the mechanism of the anodic oxidation of oxalic acid.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 513
D.C. 547.461.2:541.138.2

M. Tomescu, N. Demian, V. Părăuşanu: **The Kinetic Interpretation of the Esterification Reactions Catalysed by Ion Exchangers**

The mechanism of the catalysis by ion exchangers in the case of esterification reactions is interpreted. The kinetic model suggested and the quantitative equations deduced agree with the experimental data. The global reaction speed as expressed by the K.D. product may represent an estimation criterion of the kinetics of esterification processes catalysed by ion exchangers.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 519
D.C. 66.095.13:661.183.12

G. Popescu, M. Radu, C. Aurescu, M. Klang: **The Stability of Paraffin-Based Emulsions**

A systematic study concerning the paraffinic emulsions of the U/A type has been carried out in order to follow the viscosimeter and conductometric behaviour, the time and dilution stability. The optimum stability conditions have been determined as a function of paraffin nature, oil content, the structure and percentage ratio between the emulsifier and the stabilizer. For emulsions whose organic substance content is 33%, the optimum emulsifier quantity (fat acids $C_{11}-C_{22}$) is 5% and that of stabilizer (octilic alcohol) is 2.5%.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 525
D.C. 66.063.61 : 665.637.7

L. Filipescu: **Contributions to the Study of the System**

$K^+ - (C_2H_5)_3\ NH^+ - H^+ - PO_4^{3-} - Cl^- - H_2O$

The equilibrium in the pseudoquaternary system $K^+ - (C_2H_5)_3\ NH^+ - H_2PO_4 - Cl^- - H_2O$ has been studied at the temperatures of 20, 40, 60 and 80°C. The tracing of the isotherms and isohydres of the system required the additional determination of the solubility curves in the ternary systems: $KH_2PO_4 - KCl - H_2O$; $KCl - (C_2H_5)_3\ NH.Cl - H_2O$; $(C_2H_5)_3\ NH.Cl - (C_2H_5)_3\ NH.H_2PO_4 - H_2O$; $(C_2H_5)_3\ NH.H_2PO_4 - KH_2PO_4 - H_2O$ and $KH_2PO_4 - (C_2H_5)_3\ NH.Cl - H_2O$. În the temperature interval studied, KH_2PO_4 and (C_2H_5) NH. Cl form the ,,stable pair'' of salts of the system.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 533
D.C. 451.123.6

I. Peteu: **The Carbonatation Process in Soda Production**

The paper critically examines the way in which the carbonatation of ammoniacal brine takes place in soda works. It is attempted to establish the optimum parameters and the prerequisites for obtaining the maximum efficiency in transforming the sodium chloride into sodium bicarbonate.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 541
D.C. 661.321

R. Z. Tudose, Gh. Cristian: **The Moist Material Drying Mechanism**

The moist materials are systematised from the view point of structure and behaviour during the drying process.
A general model is given by means of which the drying mechanism is explained. On the basis of the drying zone thickness concept, one explains the cause leading to the occurrence of one, two or three stages during the drying of different materials. The thickness of the drying zone can have values comprised between zero and the granule radius. It depends on the dimensions and distribution of pores, on the number of prevalent radii and on the speed of humidity migration in liquid state.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 550
D.C. 66.047.

I. C. Răducanu: **Some Theoretical and Applicative Aspects Concerning the Electrochemical Study of Melted Media**

The paper presents some theoretical aspects concerning the systems formed from melted media as well as a series of technical applications of the electrolysis of these systems. Several galvanic piles more peculiar as concerns the possibility of determining some thermodynamic values and from the point of view of electrochemical power supply are discussed. The second part of the study deals with the electrochemical synthesis possibilities of some chemical compounds with special properties and particularly the electrocrystallization from melting media of some refractory metals (or alloys) easily passivable such as: Cr, T, Ti, Zr, Nb, Ta and Mo which are of outstanding importance for many technical fields.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 556
D.C. 669.054.7

СОДЕРЖАНИЕ

И. А. АТАНАСИУ, Д. ДЖАНЭ

Электрохимическое окисление оксаловой кислоты 513

М. ТОМЕСКУ, Н. ДЕМИАН, В. ПЭРЭУШАНУ

Кинетическая интерпретация реакций по эстерификации катализированных ионообменниками .. 519

Г. ПОПЕСКУ, М. РАДУ, А. КОНСТАНТИН, М. КЛАНГ

Стабильность эмульсий на парафиновой основе 525

Т. Д. ИОНЕСКУ, Г. ТУДОРАКЕ

Восстановление аммиака из сточных вод I..... 530

Л. ФИЛИПЕСКУ

В связи с изучением системы: K^+—$(C_2H_5)_3NH^+$—H^+—PO_4—Cl^-—H_2O 533

И. ПЕТЕУ

Процесс карбонатирования в производстве соды 541

И. З. ТУДОСЕ, Г. КРИСТИАН

Механизм сушки влажных материалов 550

Р. К. РЭДУКАНУ

О некоторых теоретических и прикладных аспектах электрохимического изучения расплавов 556

Л. ФЛОРУ, К. ТЭРЭБЭШАНУ-МИХЭИЛЭ

Производные N-фенила-N′-(I-нафтил) — мочевины 563

И. А. Атансиу, Д. Джанэ: **Электрохимическое окисление оксаловой кислоты**

Изучали электрохимическое окисление оксаловой кислоты на аноде блестящей Pt, при комнатной температуре потенциометрическим методом. Получили уклон Тафеля в 103 мВ и субунитарный порядок реакции по отношению к концентрации с нераспавшейся оксаловой кислоты. Предлагаются два реакционных механизма которые предполагают адсорбцию на электроде и приводится математический анализ кинетики процесса окисления на их основе. Соответствия междуитеоретическим результатом (уклон Тафеля, порядок реакции), а также и опытные результаты являются положительными, что позволяет вывести соображения относительно механизма анодного окисления оксаловой кислоты

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 513
Д.К. 547.461.2:541.138.2

М. Томеску, Н. Демиан, В. Пэрэушану: **Кинетическая интерпретация реакций по эстерификации катализированнил ионообменниками**

Интерпретируется механизм катализа путем ионообменников в случае реакций по эстерификации. Предлагаемая кинетическая модель и выведенные количественные уравнения соответствуют опытным данным. Общая скорость реакций, выраженная через продукт К. Д. может стать критерием по оценке кинетики способов по эстерификации катализированной ионообменниками.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 519
Д.К. 66.095.13:661.183.12

Г. Попеску, М. Раду, А. Константин, М. Кланг: **Стабильность эмульсий на парафиновой основе.**

Провели систематическое изучение по парафиновым эмульсиям типа U/A наблюдая за вязкозиметрическим поведением, проводимостью, стабильностью во времени и при разбавлении. Уточняются оптимальные условия стабильности в зависимости от рода парафина, содержания масла, структуры и процентного отношения между эмульгатором и стабилизатором. Для эмульсии с содержанием органического вещества в 33%, оптимальное количество эмульгатора (жирные кислоты C_{19}—C_{22}) будет 5%, а стабилизатора (октиловый спитр) будет 2,5%.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 525
Д.К. 66.063.61:665.637.7

Л. Филипеску: **В связи с изучением системы K^+—$(C_2H_5)_3NH^+$—H^+—PO_4^{3-}—Cl—H_2O**

Равновесие в ложночервтертичной системе K^+—$(C_2H_5)_3NH^+$—$H_2PO_4^-$—Cl^-—H_2O было изучено при температурах в 20, 40, 60 и 80° С. Обозначение изотерм и изогидр системы требовало дополнительное определение кривых растворяемости в тройных системах: KH_2PO_4—KCl—H_2O; KCl—$(C_2H_5)_3NH.Cl$—H_2O; $(C_2H_5)_3NH.Cl$—$(C_2H_5)_3NH.H_2PO_4$—H_2O; $(C_2H_5)_3NH.H_2PO_4$—KH_2PO_4—H_2O, KH_2PO_4—$(C_2H_5)_3NH.Cl$—H_2O.
В изучаемом интервале температуры KH_2PO_4 и $(C_2H_5)_2NH.Cl$ образует «устойчивую пару» солей системы.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 533
669.27/29.061.51

И. Петеу: **Процесс карбонатирования в производстве соды.**

В статье рассматривают критически способ каким развертывается операция по карбонатированию аммиачного рассола на содовых заводах. Пытаются установить оптимальные параметры и предпосылки для получения максимальной эффективности при превращении хлористого натрия в бикарбона натрия.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 541
Д. К. 661.321

Р. З. Тудосе, Г. Кристиан: **Механизм сушки влажных материалов**

В работе проводится систематизация влажных материалов с точки зрения их структуры и поведения в процессе сушки. Дается общая модель при помощи которой объясняется механизм сушки. На основе понятия о толщине зоны сушки, объясняется причина которая ведет к появлению одной, двух или трех стадий во время сушки различных материалов. Толщина зоны сушки может иметь величины между нулем и радиусом гранулы. Она зависит от размеров пор и их распределения, числа преобладающих радиусов и от скорости перехода влажности в жидкое состояние.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 550
Д.К. 661.321.3

И. К. Рэдукану: **О некоторых теоретических и прикладных аспектах электрохимическиго изучения расплавов**

В работе приводится ряд теоретических аспектов по системам образованным из расплавленных сред и ряд технических применений электролиза этих систем. Расматривается ряд пар (элементы) гальванических, особенных, как с точки зрения возможности определения ряда термодинамических величин, так и с точки зрения поставки электрохимической энергии. Во второй части работы излагаются возможности по электрохимическому синтезу некоторых химических соединении со специальными свойствами, и в особенности электрокристаллизация из расплавленных сред ряда огнеупорных металлов (или сплавов) слегка пассивных как Cr,Ti,Th,Zn,Nb,Ta и Mo большой важности для множества отраслей техники.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 556
Д.К. 669.054.7.

INHALT

I. A. ATANASIU, D. GEANĂ

Elektrochemische Oxydation der Oxalsäure 513

M. TOMESCU, N. DEMIAN, V. PĂRĂUȘANU

Kinetische Auswertung der, durch Ionenaustauscher katalysierten Esterbildung 519

G. POPESCU, M. RADU, A. CONSTANTIN M. KLANG

Stabilität der Emulsionen auf Paraffinbasis 525

T. D. IONESCU, GH. TUDORACHE

Wiedergewinnung des Ammoniaks aus Abwässern 530

L. FILIPESCU,

Beiträge zur Untersuchung des Systems $K^+ - (C_2H_5)_3 NH^+ - H^+ - PO_4 - Cl^- - H_2O$ 533

I. PETEU

Der Prozess der Kohlensäureaufnahme bei der Sodaherstellung 541

R. Z. TUDOSE, H. CRISTIAN

Trocknungsvorgang feuchter Materialien 550

I. C. RĂDUCANU

Über einige theoretische und angewandte Aspekte in bezug auf die elektrochemische Untersuchung der geschmolzenen Medien 556

L. FLORU, C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ

Derivate des N-Phenyl-N'-(1-Naphtyl)-Harnstoffs 563

I. A. Atanasiu, D. Geană: **Elektrochemische Oxydation der Oxalsäure**

Die elektrochemische Oxydation der Oxalsäure auf Pt-Glanzanode, bei Raumtemperatur, wird durch die potentiometrische Methode analysiert. Es wurde eine Tafel-Steigung von 103 mV und eine untereinheitliche Reaktionsgrösse im Verhältnis zur Konzentration der Oxalsäure erzielt.
Die Verfasser empfehlen zwei Reaktionsmechanismen, die eine Adorsbtion an der Elektrode bewirken und erläutern eine mathematische Analyse der Kinetik des Oxydationsprozesses, die darauf beruht. Die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen gibt, in gewisser Weise Aufschluss über den Vorgang der anodischen Oxydation der Oxalsäure.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 513
D.K. 547.461.2:541.138.2

M. Tomescu, N. Demian, V. Păraușanu: **Kinetische Erläuterung der, durch Ionaustauscher katalysierten Esterbildung**

Es wird der Vorgang der, durch Ionenaustauscher bewirkten Katalyse bei den Esterbildungsreaktionen erläutert. Das vorgeschlagene kinetische Modell und die abgeleiteten quantitativen Gleichungen stimmen mit den experimentell erzielten Daten überein.
Die globale Reaktionsgeschwindigkeit, ausgedrückt durch das Produkt K.D., kann als Bewertungskriterium für die Kinetik der Esterbildungsprozesse, die durch Ionenaustauscher katalysiert werden, dienen

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 519
D.K. 66.095.13:661.183.12

G. Popescu, M. Radu, A. Constantin, M. Klang: **Stabilität der Emulsionen auf Paraffinbasis**

Die Verfasser untersuchten systematisch die Paraffinemulsionen, Typ U/A, um das viskosmetrische und konduktometrische Verhalten und, die zeitliche und Verdünnungsstabilität zu verfolgen. Es wurden die optimalen Stabilitätsbedingungen im Verhältnis zur Art des Paraffins, dem ölgehalt, dem Gefüge und dem Prozentverhältnis zwischen Emulgator und Stabilisator festgelegt. Für die Emlusionen mit einem 33%-igen Gehalt an organischen Stoffen beträgt die optimale Emulgatormenge (Fettsäuren $C_{19}-C_{22}$) 5% und Stabilisatormenge (Oktylalkohol) 2,5%

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 525
D.K. 66.063.61:665.637.7.

L. Filipescu: **Beiträge zur Untersuchung des Systems**

Das Gleichgewicht im pseudoquaternären System $K^+ - (C_2H_5)_3 NH^+ - H_2PO_4^- - Cl^- - H_2O$ wurde bei Temperaturen von 20, 40, 60 und 80°C untersucht. Die Aufzeichnung der Isothermen und Isohydren des Systems erfordert eine zusätzliche Bestimmung der Löslichkeitskurven in den ternären Systemen $KH_2PO_4 - KCl - H_2O$; $KC - (C_2H_5)_3NH.Cl - H_2O$; $(C_2H_5)_3 NH.Cl - (C_2H_5)_3NH.H_2PO_4 - H_2O$; $(C_2H_5)_3NH.H_2PO_4 - KH_2PO_4 - H_2O$ und $KH_2PO_4 - (C_2H_5)_3 NH.Cl - H_2O$. Im untersuchten Temperaturbereich bilden KH_2PO_4 und (C_2H_5) NH. Cl. das „stabile Paar„ der Salze dieses Systems.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9. p. 533
D.K. 541.123.6

I. Peteu: **Der Prozess der Kohlensäureaufnahme bei der Sodaherstellung**

Der Verfasser untersucht in kritischer Weise den Ablauf der Kohlensäureaufnahme der Ammoniakso in den Sodawerken. Es wird der Versuch unternommen, die optimalen Parameter und die Voraussetzungen für die Erzielung einer maximalen Wirksamkeit bei der Umwandlung des Natriumchlorids in Natriumbikarbonat festzulegen.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 541
D.K. 661.321

R. Z. Tudose, Gh. Cristian: **Trocknungsvorgang feuchter Materialien**

Der Aufsatz enthält eine Systematisierung der, von Standpunkt des Gefüges feuchten Stoffe und deren Verhalten während des Trockungsvorgangs.
Mit Hilfe eines allgemeinen Modells wird der Vorgang der Trockung erläutert. Auf Grund der Dicke der Trocknungszone wird die Ursache, die zur Bildung einer oder zweier Stadien während der Trocknung verschiedener Stoffe führt, erklärt. Die Dicke der Trockungszone kann Werte zwischen Null und dem Korndurchmesser aufweisen, bedingt vom Durchmesser der Poren, ihrer Verteilung, der Zahl der vorherrschenden Radien und der Migrationsgeschwindigkeit der Feuchtigkeit in flüssigem Zustand.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 9, p. 550
D.K. 66.047

I. C. Răducanu: **Über einige theoretische und angewandte Aspekte in bezug auf die elektrochemische Untersuchung der geschmolzenenen Medien**

Im Aufsatz werden einige theoretische Aspekte in bezug auf die Systeme beleuchet und eine Reihe technischer Anwendungen der Elektrolyse dieser Systeme erörtert. In diesem Sinne werden mehrere galvanische Zellen, die vom Standpunkt der Bestimmung thermodynamischer Grössen, wie auch der Lieferung elektrochemischer Energie eine bedeutende Stellungen einnehmen dargelegt.
Im zweiten Teil des Aufsatzes werden die Möglichkeiten einer elektrochemischen Synthese chemischer Zusammensetzungen mit besonderen Eigenschaften, vor allem der Elektrokristallisation einiger hitzebeständigen, leicht passivierbaren Metalle (oder Legierungen) aus Schmelzen wie: Cr, Ti, Th, Zr, Ta und Mo, die in vielen Bereichen der Technik von besonderer Bedeutung sind erörtert.

Rev. Chm. **22**, 1971, nr. 9, p. 556
D.K. 669.054.7

SOMMAIRE

I. A. ATANASIU, D. GEANĂ

L'oxydation électrochimique de l'acide oxalique..... 513

M. TOMESCU, N. DEMIAN, V. PĂRĂUȘANU

L'interprétation cinétique des réactions d'estérification catalysées par des échangeurs d'ions. 519

G. POPESCU, M. RADU, C. AURESCU, M. KLANG

La stabilité des émulsions à base de paraffine 525

T. D. IONESCU, GH. TUDORACHE

Récupération de l'ammoniac des eaux résiduelles par échange ionique 530

L. FILIPESCU

Contributions à l'etude du système: $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - H^+ - PO_4 - Cl^- - H_2O$ 533

I. PETEU

Le processus de carbonatation dans la fabrication de la soude..... 541

R. Z. TUDOSE, GH. CRISTIAN

Le mécanisme du séchage des matériaux humides..... 550

I. C. RĂDUCANU

Certains aspects théoriques et applicatifs concernant l'étude électrochimique des milieux fondus. 556

L. FLORU, C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ

Dérivés de la N-phényl-N'-(1-naphtyl)-urée 563

I. A. Atanasiu, D. Geană: **L'oxydation électrochimique de l'acide oxalique**

Les auteurs ont étudié l'oxydation électrochimique de l'acide oxalique sur anode de Pt luisant à la température de la chambre, par la méthode potentiostatique.

Ils ont obtenu une pente de Tafel de 103 mV et un ordre de réaction subunitaire par rapport à la concentration de l'acide oxalique non-dissocié.

On propose deux mécanismes de réaction impliquant l'adsorption sur l'électrode et on présente une analyse mathématique de la cinétique du processus d'oxydation basée sur ces mécanismes Entre les résultats théoriques (pente Tafel, ordre de réaction) et les résultats expérimentaux il y a une concordance satisfaisante qui permet certaines considérations relatives au mécanisme de l'oxydation anodique de l'acide oxalique.

Rev. Chim. 22[1971, nr. 9, p. 513
D. C. 547.461.2:541.138.2

M. Tomescu, N. Demian, V. Părăușanu: **L'interprétation cinétique des réactions d'estérification catalysées par des échangeurs d'ions.**

Les auteurs interprètent le mécanisme de la catalyse par les échangeurs d'ions dans le cas des réactions d'estérification.

Le modèle cynétique proposé et les équations quantitatives déduites concordent avec les données expérimentales.

La vitesse globale de réaction exprimée par le produit K.D. peut constituer un critérium d'appréciation pour la cinétique des processus d'estérification catalysés par des échangeurs d'ions.

Rev. Chim. 22, 1971, nr. 9, p. 519
D. C. 66.095.13:661.183.12

G. Popescu, M. Radu, C. Aurescu, M. Klang: **La stabilité des émulsions à base de paraffine**

Il s'agit d'une étude systématique sur les émulsions paraffiniques du type U/A, portant sur les comportements viscosimétriques et conductométriques, la stabilité dans le temps et à la dilution.

On a précisé les conditions optimums de stabilité, en fonction de la nature de la paraffine, de la teneur en huile, la structure et le rapport pourcentuel entre l'émulsifiant et le stabilisateur. Ainsi, pour les émulsions ayant un contenu en substance organique de 33%, les quantités optimums sont de 5% pour l'émulsifiant (acides gras $C_{11}-C_{22}$) et de 2,5% pour le stabilisateur (l'alcool octylique).

Rev. Chim. 22, 1971, nr. 9, p. 525
C. D. 66.063.61:665.637.7

L. Filipescu: **Contributions à l'étude du système** $K^+ - (C_2H_5)_3\ NH^+ - H^+ - PO_4 - Cl^- - H_2O$

L'équilibre dans le système pseudoquaternaire $K^+ - (C_2H_5)_3\ NH^+ - H_2PO_4^- - Cl^- - H_2O$ a été étudié aux températures 20, 40, 60 et 80°C. Le tracage des isothermes et des isohydres du système a nécessité la détermination supplémentaire des courbes de solubilité dans les sytèmes ternaires: $KH_2PO_4 - KCl - H_2O$; $KCl - (C_2H_5)_3NH.Cl - H_2O$; $(C_2H_5)_3\ NH.\ Cl - (C_2H_5)_3\ NH.H_2PO_4 - H_2O$; $(C_2H_5)_3\ NH.\ H_2PO_4 - KH_2PO_4 - H_2O$ et $KH_2PO_4 - (C_2H_5)_3 - (C_2H_5)_3\ NH.\ Cl - H_2O$. Dans l'intervalle de température étudié, KH_2PO_4 et $(C_2H_5)NH.Cl$ forment «la paire stable» de sels du système.

Rev. Chim. 22, 1971, nr. 9, p. 533
C.D. 541.123.6

I. Peteu: **Le processus de carbonatation dans la fabrication de la soude**

L'article examine de facon critique l'opération de carbonatation de la saumure ammoniacale dans usines de soude. On essaye d'établir les paramètres optimums et les prémisses nécessaires pour obtenir l'efficience maximum dans la transformation du chlorure de sodium en bicarbonate de sodium.

Rev. Chim. 22, 1971, nr. 9, p. 541
C. D. 661.321

R. Z. Tudose, Gh. Cristian: **Le mécanisme du séchage des matériaux humides**

Les matériaux humides sont systématisés du point de vue de leur structure et de leur comporemente dans le processus de séchage.

On donne un modèle général à l'aide duquel on explique le mécanisme de séchage. Sur la base du concept d'épaisseur de la zone de séchage, on explique la cause de l'apparition de un, deux ou trois stades durant le séchage de différents matériaux. L'épaisseur de la zone de séchage peut avoir des valeurs comprises entre zéro et le rayon de la granule. Elle dépend des dimensions des pores, de leur distribution, du nombre de rayons prédominants et de la vitesse de migration de l'humidité à l'état liquide.

Rev. Chim. 22, 1971, nr. 9. p. 550
C.D. 66.047

I. C. Răducanu: **Certains aspects théoriques et applicatifs concernant l'étude électrochimique des milieux fondus**

L'article présente quelques aspects théoriques des systèmes formés de milieux fondus ,en même temps qu'une série d'applications techniques de l'électrolyse de ces systemes. On discute un nombre de couples (piles) galvaniques plus spéciaux tant du point de vue de la possibilité de détermination de certaines grandeurs thermodynamiques que de celui de la fourniture de l'énergie électrochimique.

Dans la seconde partie de l'article on analyse les possibilités de synthèse électrochimique de quelques composés chimiques à propriétés spéciales et plus particulièrement l'électrocristallisation à partir des milieux fondes de certains métaux (ou alliages) réfractaires, facilement passivables: Cr, Ti, Th. Zr, Nb, Ta et Mo qui sont d'un grand intérêt pour beaucoup de branches techniques.

Rev. Chim. 22, 1971, nr. 9, p. 556
C. D. 669.054.7.

I. A. Atanasiu și D. Geană

OXIDAREA ELECTROCHIMICĂ A ACIDULUI OXALIC

Oxidarea electrochimică a substanțelor organice, cunoscută de mult timp, prezintă interes sub două aspecte: sinteza organică electrochimică [1] și tehnologia pilelor de combustie [2,3].

În acest sens, în ultimul deceniu, au fost efectuate numeroase cercetări, rezultatele obținute confirmînd importanța practică deosebită a acestui domeniu al electrochimiei moderne.

Oxidarea anodică a acidului oxalic este importantă datorită posibilităților de folosire a acestuia în sinteza electrochimică a unor compuși dicarboxilici, în special nesaturați, utilizați ca monomeri. În plus, studiul mecanismului oxidării acidului oxalic contribuie la lămurirea proceselor de electrod în care sînt implicați compuși organici, ceea ce va permite abordarea în viitor a unor reacții mai complexe.

Oxidarea electrochimică a acidului oxalic a fost studiată de mai mulți cercetători, o sinteză a rezultatelor obținute pînă în anul 1960, fiind prezentată în lucrarea lui G i n e r [4]. Oxidarea la temperatura camerei a constituit obiectul unor cercetări ulterioare [5, 6]. Un studiu experimental și teoretic aprofundat a fost făcut pentru oxidarea la 80°C de către J o h n s o n, W r o b l o w a și B o c k r i s [7].

Au fost propuse mai multe variante privind mecanismul de reacție [5, 6, 7], dar pînă în prezent nu s-a stabilit care dintre acestea este cea reală.

În această lucrare s-a studiat oxidarea anodică a acidului oxalic pe platin lucios, la temperatura camerei, prin metode potențiostatice. De asemenea, este prezentată o analiză matematică a mecanismului de oxidare directă, în vederea corelării cu datele experimentale.

Partea experimentală

Determinările experimentale au fost efectuate pe un electrod de platină lucios, avînd o suprafață geometrică de 0,075 cm^2. S-a folosit o celulă electrolitică în formă de H, avînd spațiul anodic separat de spațiul catodic printr-o frită. Contraelectrodul a fost confecționat dintr-o placă de platină, iar ca electrod de referință s-a utilizat electrodul de calomel saturat. Legătura dintre electrodul de lucru și electrodul de referință s-a realizat cu ajutorul unei capilare Luggin și al unei punți de sare. Toate valorile potențialelor citate în lucrare, fără altă specificare, sînt date în raport cu electrodul de calomel saturat.

Soluțiile folosite au fost preparate din reactivi p.a. și apă bidistilată. Determinările s-au efectuat în soluții de $HClO_4$ IN cu diferite concentrații de acid oxalic, din care oxigenul a fost îndepărtat prin barbotare cu azot purificat.

Temperatura de lucru a fost de 25 ± 1°C.

Înainte de efectuarea măsurătorilor propriu-zise electrodul de lucru a fost pretratat într-o celulă electrolitică separată, folosind o soluție de $HClO_4$ IN și un circuit electric potențiometric clasic.

Determinările s-au realizat cu ajutorul circuitului prezentat în figura 1, folosindu-se un potențiostat P.S. 2.

S-au efectuat măsurători de polarizare în stare staționară și măsurători prin metoda potențiodinamică folosind o variație liniară a potențialului de 3,3 mV/s.

Rezultate obținute

În figura 2 este prezentată o curbă de polarizare tipică pentru oxidarea electrochimică a acidului oxalic obținută potențiostatic, cu o variație liniară a potențialului în timp.

Se observă că oxidarea (curba 1) începe la potențiale de 0,6—0,7 V. Viteza procesului crește cu potențialul pînă la atingerea unei valori-limită (în zona de potențiale 1,0—1,1 V), după care se constată o micșorare a intensității curentului.

O nouă creștere a curentului apare după potențialul de 1,5 V și este datorată unui alt proces de electrod (degajarea oxigenului), fapt marcat și de suprapunerea în continuare a curbei *1* peste curba fondului (curba *3* în $KClO_4$ 1 N).

Reproductibilitatea curbei *1* și, deci, desfășurarea în condiții normale a procesului de oxidare depind foarte mult de starea inițială a suprafeței electrodului. Acest lucru este explicabil, deoarece mecanismul

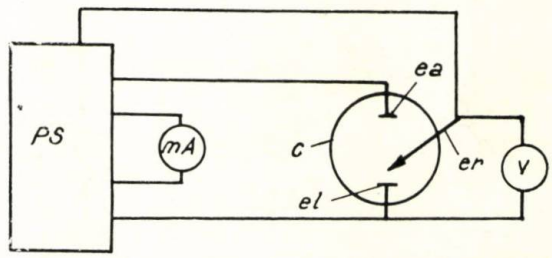


Fig. 1. Schema circuitului electric potențiostatic: *PS* — potențiostat; *mA* — miliampermetru; *C* — celula electrolitică; e_A — electrod auxiliar; e_R — electrod de referință; e_L — electrod de lucru; *V* — voltmetru electronic.

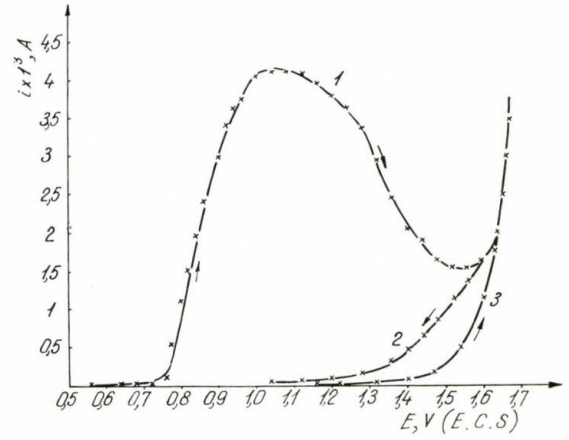


Fig. 2. Curba de polarizare pentru oxidarea anodică a acidului oxalic pe Pt lucios. Viteza de variație a potențialului 3,3, mV/s:

1,2 — curbele în soluție de $HClO_4$ 1 N + $(COOH)_2$ 0,5 N; *3* — curba în soluție de $HClO_4$ 1 N.

reacției de oxidare implică adsorbția la electrod. Prezența în soluție a unor specii care se pot adsorbi preferențial duce la o reducere (pînă la inhibare totală) a vitezei de oxidare a acidului oxalic. În condițiile lucrării de față aceste specii sînt moleculele de apă. Este cunoscut [8, 9, 10] că la potențiale de peste 0,8 V (E. N.H.) pe electrodul de Pt se formează un film de oxigen, a cărui natură (film chemosorbit sau oxid) este încă controversată. Acest film este cu atît mai puternic legat de Pt, cu cît potențialul la care se formează este mai pozitiv, iar reducerea sa este posibilă numai la potențiale mai negative decît 0,8

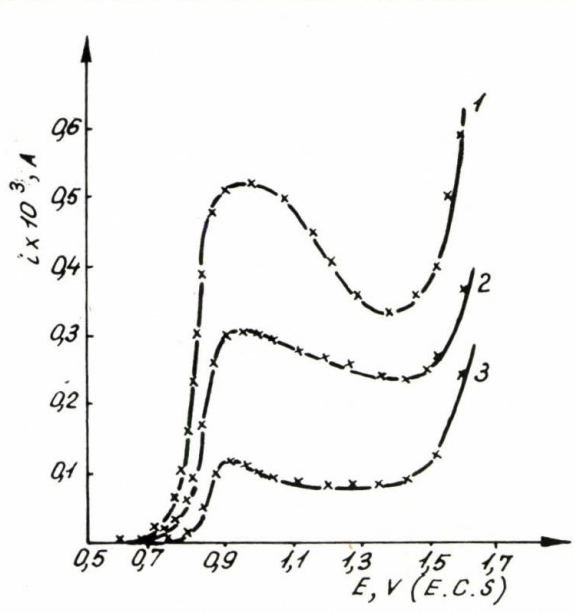


Fig. 3. Influența stării inițiale a suprafeței electrodului asupra vitezei de oxidare a acidului oxalic pe Pt lucios în soluție de $HClO_4$ 1N + $(COOH)_2$ 0,1 N. Viteza de variație a potențialului 3,3 mV/s:

1 — electrod pretratat complet; *2,3* — electrod preanodizat 5 min. respectiv 15 min, la potențial 1,4 V față de electrodul de Pt în soluție de $HClO_4$ 1 N.

V (E.N.H). Efectul prezenței acestui film pe suprafața platinei explică atît histerezisul obținut între curba *1* și curba *2* (curba în sens invers inițiată la potențial de 1,6 V, după parcurgerea curbei *1)*, cît și micșorarea vitezei de oxidare a acidului oxalic în condițiile în care toți ceilalți parametri se mențin constanți (fig. 3).

În acest sens a fost adoptat următorul pretratament-standard al electrodului de Pt, care a dus la rezultate reproductibile:

a) polarizarea anodică la un potențial de 3,4 V (în raport cu electrodul de Pt în aceeași soluție), timp de un minut. Are loc o degajare intensă de oxigen, ceea ce asigură o curățire a suprafeței de eventualele impurități prezente pe ea;

b) aducerea rapidă a potențialului la valoarea de 1,4 V (în raport de electrodul de Pt în aceeași soluție) și menținerea lui la această valoare timp de o oră. Potențialul este situat în zona de formare a filmului de oxigen (deci înainte de degajarea O_2);

c) modificarea bruscă a potențialului la valoarea de —0,2 V (în raport de electrodul de Pt în aceeași soluție) și menținerea lui timp de un minut. Pe electrod, datorită potențialului impus, se degajă hidrogen, ceea ce duce la îndepărtarea (reducerea) filmului de oxigen format anterior;

d) fixarea rapidă și menținerea timp de un minut a unui potențial de 0,25 V (în raport de electrodul de Pt în aceeași soluție), operație necesară în vederea îndepărtării (oxidării) hidrogenului prezent pe suprafața electrodului de Pt din tratarea anterioară. Se obține astfel o suprafață curată, liberă de oxizi și în același timp catalitic-activă pentru oxidarea acidului oxalic.

După acest pretratament al electrodului, efectuat în soluție de $HClO_4$ 1N acesta a fost spălat intens cu apă bidistilată, apoi cu soluția de lucru și introdus în celula în care s-au făcut măsurătorile propriu-zise.

Curbele prezentate în figura 3 ilustrează influența pretratamentului electrodului (și, deci, a stării inițiale a suprafeței sale) asupra vitezei de oxidare a acidului oxalic. Se observă o inhibare a oxidării cu atît mai accentuată, cu cît electrodul a fost pretratat un timp mai îndelungat în zona de formare a filmului de oxigen (1,4 V față de electrodul de Pt în aceeași soluție). Curbele *2* și *3* marchează, față de curba *1* obținută în condițiile unui pretratament — standard descris, o micșorare a vitezei de oxidare.

Explicația acestui fapt se poate atribui prezenței pe suprafața electrodului, în urma pretratamentului incomplet, a unui film de oxigen (probabil chiar un oxid la valori ale potențialului peste 1,5 V), care împiedică desfășurarea în condiții normale a reacției de oxidare anodică a acidului oxalic [4].

În continuare sînt prezentate rezultatele privind influența concentrației acidului oxalic asupra vitezei de oxidare, obținute după aplicarea în prealabil la electrod a pretratamentului-standard.

Astfel, în figura 4 sînt redate în diagramă de coordonate E-log *i* curbele de polarizare în condiții staționare, obținute în soluții de acid oxalic de diverse concentrații. Se observă o creștere a vitezei de oxidare o dată cu mărirea concentrației de acid oxalic; la același potențial, intensitatea curentului este mai

ridicată într-o soluție de concentrație mai mare, în raport cu valoarea corespunzătoare dintr-o soluție mai diluată.

Curbele din figura 4 prezintă o zonă liniară Tafel caracterizată de o pantă: $\partial E/\partial \log i \cong 103$ mV. Această pantă Tafel corespunde cu aproximație unui mecanism de reacție care admite teoretic valoarea $\partial E/\partial \ln i = \frac{2RT}{F}$. De menționat că valoarea experimentală găsită diferă de cea obținută de Johnson și colaboratorii [7] pentru oxidarea acidului oxalic pe Pt-platinat la 80°C, în soluții pe fond de H_2SO_4 (70mV) și de valoarea (77 mV) obținută de Kornienko și colaboratorii în condiții de lucru similare cu cele folosite în această lucrare, dar utilizînd soluții pe fond de H_2SO_4.

Este adevărat, însă, că în literatură [7] se presupunea că pentru temperatura camerei este de așteptat o pantă Tafel cu valoarea $\partial E/\partial \ln i = \frac{2RT}{F}$, probabil datorită faptului că o altă etapă este determinantă de viteză în aceste condiții.

Folosind o reprezentare în coordonate $\log i$ — $\log C_{ox}$, se poate obține dependența între viteza de oxidare și concentrația acidului oxalic nedisociat. Rezultatele sînt prezentate în figura 5 pentru diverse valori ale potențialului electrodului (dreptele 1—4). Pe baza determinărilor experimentale s-a obținut o dependență liniară, caracterizată de o pantă $n = (\partial \log i/\partial \log C_{ox})_E$, care constituie ordinul de reacție în raport cu acidul oxalic nedisociat.

Valoarea ordinului de reacție (n) este dependentă de potențial:

E,V	0,750	0,775	0,800	0,850
n	0,63	0,75	0,86	0,87

fiind însă subunitară pentru domeniile de potențial și de concentrație investigate.

Mecanismul de reacție

Pe baza cercetărilor și, în special, a determinărilor coulometrice efectuate de Johnson și colaboratori [7] este acceptată următoarea reacție totală de electrod:

$$(COOH)_2 \rightarrow 2CO_2 + 2\ H^+ + 2\ e.$$

Desigur, stabilirea mecanismului necesită date experimentale complexe, care să permită punerea în evidență a tuturor intermediarilor implicați în această reacție. În prezent însă tehnica experimentală nu îndeplinește acest deziderat. Din această cauză, investigarea unui mecanism de reacție de tipul celui în discuție se face, în general, pe baza concordanței între panta Tafel teoretică și cea găsită experimental, corelat cu determinările privind ordinul de reacție [11, 12, 13].

Se pot admite următoarele considerații privind mecanismul oxidării acidului oxalic pe cale electrochimică:

— reactantul este molecula de acid oxalic nedisociată;

— reactantul este ionul $C_2O_4H^-$ rezultat în urma disocierii primare a moleculei de acid oxalic;

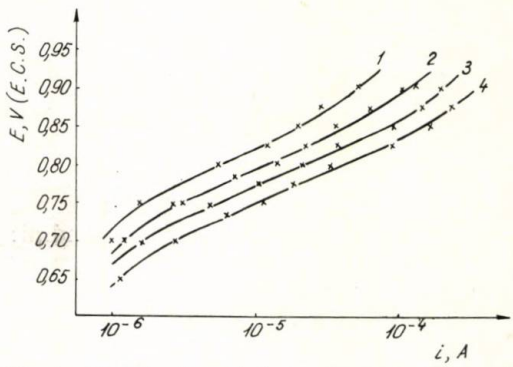


Fig. 4. Curbele de polarizare în stare staționară pentru oxidarea acidului oxalic pe Pt lucios în soluție de $HClO_4$ 1 N:
1 — 0,075 N; *2* — 0,1 N; *3* — 0,25 N; *4* — 0,5 N $(COOH)_2$.

— oxidarea are loc prin transferul de electroni direct de la molecula de acid oxalic, ion oxalat sau intermediari formați prin adsorbția acestora;

— oxidarea decurge prin intermediul unui agent oxidant (cel mai probabil radicalul adsorbit OH), transferul de electroni fiind implicat în formarea acestuia (parțial sau total);

— oxidarea implică adsorbția la electrod (chemosorbția) a reactantului și (sau) a unor intermediari formați în cursul procesului.

Pe baza cercetărilor mai recente [6, 7] se consideră că oxidarea anodică a acidului oxalic decurge prin transferul direct de electroni. În acest sens, se vor analiza în continuare două mecanisme posibile care implică adsorbția la electrod:

Mecanismul A :

$$(COOH)_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (COOH)_{ads} + CO_2 + H^+ + e \qquad \text{I}$$

$$(COOH)_{ads} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} CO_2 + H^+ + e \qquad \text{II}$$

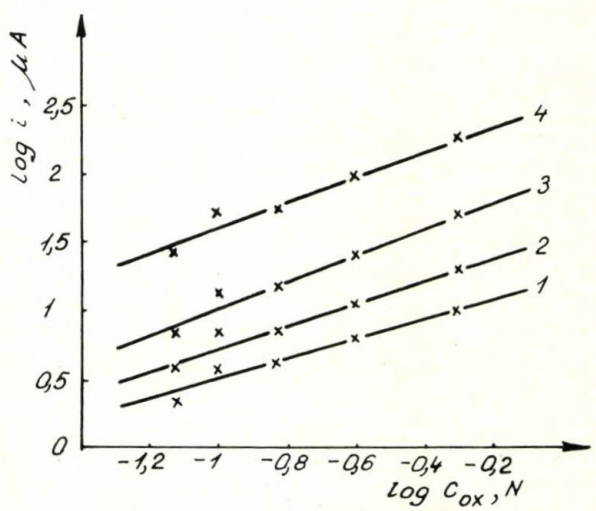


Fig. 5. Dependența vitezei de oxidare (curentului) de concentrația acidului oxalic în $HClO_4$ 1 N, la potențial constant:
1 — 0,75 V; *2* — 0,775 V; *3* — 0,80 V; *4* — 0,85 V.

Mecanismul B:

$$(COOH)_2 \rightleftarrows C_2O_4H^- + H^+ \qquad III$$

$$C_2O_4H^- \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} (COOH)_{ads} + CO_2 + e \qquad IV$$

$$(COOH)_{ads} \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} CO_2 + H^+ + e \qquad V$$

Se presupune că pentru domeniul Tafel redat în figura 4 sînt îndeplinite următoarele condiții:

— intermediarii $(COOH)_{ads}$ sînt în stare chemosorbită [14];

— gradul de acoperire total al electrodului cu specii adsorbite este în domeniul intermediar, $0{,}2 < \theta_T < 0{,}8$ (condiții Temkin);

— singurele specii chemosorbite pe electrod sînt cele indicate în mecanismele *A* și *B*, acoperirea cu alte specii fiind neglijabilă;

— speciile chemosorbite necesită un singur centru de adsorbție pe suprafața electrodului;

— entalpia liberă standard de adsorbție variază liniar cu gradul de acoperire:

$$\Delta G_\theta^0 = \Delta G_{\theta=0}^0 + rRT\theta \qquad (1)$$

$$i_A = 2F \frac{k_1 k_2 C_{ox} \exp[(\alpha_1+\alpha_2) fE] - k_{-1} k_{-2} C_{H^+}^2 p_{co_2}^2 \exp[-(2-\alpha_1-\alpha_2) fE]}{\left[k_1 C_{ox} \exp(\alpha_1 fE) + k_{-2} C_{H^+} p_{co_2} \exp[-(1-\alpha_2) fE]\right]^{\beta} \left[k_{-1} C_{H^+} p_{co_2} \exp[-(1-\alpha_1) fE] + k_2 \exp(\alpha_2 fE)\right]^{1-\beta}} \qquad (13)$$

în care parametrul Temkin r este dat de relația:

$$r = \frac{1}{RT} \frac{d\left(\Delta G_\theta^0\right)}{d\theta} \qquad (2)$$

— adsorbția la electrod este activată [12].

Luîndu-se în considerație aceste condiții, ecuațiile de viteză corespunzătoare mecanismului A pentru etapa I și, respectiv, II sînt:

$$i_1 = Fk_1 (C_{ox}(1-\theta) \exp(\alpha_1 fE) \exp(-\beta r\theta) -$$

$$- Fk_{-1} C_{H^+} \cdot p_{CO_2} \theta \exp[-(1-\alpha_1) fE] \exp[(1-\beta) f\theta] \qquad (3)$$

$$i_2 = Fk_2 \theta \exp(\alpha_2 fE) \exp[(1-\beta) r\theta] -$$

$$- k_{-2} C_{H^+} p_{CO_2} (1-\theta) \exp[-(1-\alpha_2) fE] \exp(-\beta r\theta) \qquad (4)$$

în care toți termenii independenți de potențial și gradul de acoperire au fost incluși în constantele k.

Pentru grade de acoperire intermediare, termenii neexponențiali în θ pot fi neglijați față de cei exponențiali [7,12], iar ecuațiile (3) și (4) se modifică conform relațiilor:

$$i_1 = I_1 \exp(-\beta r\theta) - I_{-1} \exp[(1-\beta) r\theta] \qquad (5)$$

$$i_2 = I_2 \exp[(1-\beta) r\theta] - I_{-2} \exp(-\beta r\theta) \qquad (6)$$

în care prin I_1, I_{-1}, I_2, I_{-2} s-au înlocuit toți termenii independenți de θ din ecuațiile (3), (4).

Curentul total [11] corespunzător reacției (1), pe baza mecanismului *A* este $i_A = i_1 + i_2$:

$$i_A = (I_1 - I_{-2}) \exp(-\beta r\theta) + (I_2 - I_{-1}) \exp[(1-\beta) r\theta] \qquad (7)$$

În condiții staționare [11, 13], $i_1 = i_2$:

$$I_1 \exp(-\beta r\theta) - I_{-1} \exp[(1-\beta) r\theta] = I_2 \exp[(1-\beta) r\theta] -$$

$$- I_{-2} \exp(-\beta r\theta) \qquad (8)$$

Din ecuația (8) rezultă:

$$\exp(r\theta) = \frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1} + I_2} \qquad (9)$$

După înlocuirea expresiei (9) în (7) se obține:

$$i_A = (I_1 - I_{-2}) \left(\frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1} + I_2}\right)^{-\beta} + (I_2 - I_{-1}) \left(\frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1} + I_2}\right)^{1-\beta} \qquad (10)$$

care devine:

$$i_A = 2 \frac{I_1 I_2 - I_{-1} I_{-2}}{I_{-1} + I_2} \left(\frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1} + I_2}\right)^{-\beta} \qquad (11)$$

sau:

$$i_A = 2 \frac{I_1 I_2 - I_{-1} I_{-2}}{(I_1 + I_{-2})^{\beta} (I_{-1} + I_2)^{1-\beta}} \qquad (12)$$

Înlocuind în ecuația (12) expresiile termenilor I_1, I_{-1}, I_2 și I_{-2} conform ecuațiilor (3) și (4) se obține relația:

Relația (13) dă viteza totală a procesului de oxidare pe baza mecanismului *A*, în condiții staționare. Corelarea acestei ecuații cu datele experimentale nu este posibilă.

Se poate simplifica însă, ecuația (13), neglijînd termenii ce conțin exponențiale negative, deoarece reacția are loc la potențiale suficient de pozitive. În acest caz se obține:

$$i_A = 2F \frac{k_1 k_2 C_{ox} \exp[(\alpha_1 + \alpha_2) fE]}{\left[k_1^{\beta} C_{ox}^{\beta} \exp(\alpha_1 \beta fE)\right] \left[k_2^{1-\beta} \exp[(\alpha_2 - \alpha_2 \beta) fE]\right]} \qquad (14)$$

sau;

$$i_A = 2Fk_1^{1-\beta} k_2^{\beta} C_{ox}^{1-\beta} \exp[(\alpha_1 - \alpha_1\beta + \alpha_2\beta) fE] \qquad (15)$$

Pentru $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_A$ și $k_1^{1-\beta} k_2^{\beta} = k_A$ ecuația (15) devine:

$$i_A = 2Fk_A C_{ox}^{1-\beta} \exp(\alpha_A fE) \qquad (16)$$

Panta Tafel corespunzătoare ecuației (16) și, deci, mecanismului *A* este:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \ln i_A}\right)_{C_{ox}} = \frac{1}{\alpha_A f} = \frac{RT}{\alpha_A F} \qquad (17)$$

Pentru $\alpha_A \approx 0{,}5$, relația [17) devine:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \ln i_A}\right)_{C_{ox}} = \frac{2RT}{F} \qquad (18)$$

Ordinul de reacție [11] pentru mecanismul *A* este:

$$n_A = \left(\frac{\partial \ln i_A}{\partial \ln C_{ox}}\right)_E = 1 - \beta \qquad (19)$$

Deoarece $0 < \beta < 1$, ordinul de reacție dat de relația (19) are o valoare subunitară.

O tratare matematică similară poate fi dată pentru mecanismul *B*. Astfel, ecuațiile de viteză pentru etapele IV și V sînt:

$$i_4 = Fk_4 C_{ox-}(1-\theta)\exp(\alpha_3 fE)\exp(-\beta r\theta) - \\ - Fk_{-4} p_{CO_2}\theta\exp[-(1-\alpha_4)fE]\exp[(1-\beta)r\theta] \quad (20)$$

$$i_5 = Fk_5\theta\exp(\alpha_5 fE)\exp[(1-\beta)r\theta] - \\ - Fk_{-5}C_{H^+}p_{CO_2}\exp[-(1-\alpha_5)fE]\exp(-\beta r\theta) \quad (21)$$

În final, pentru $i_B = i_4 + i_5$ în condiții staționare ($i_4 = i_5$) și aplicînd aceleași simplificări ca în ecuația (13), se ajunge la o relație similară cu (15):

$$i_B = 2Fk_4^{1-\beta} k_5^{\beta} C_{ox-}^{1-\beta}\exp[(\alpha_4 - \alpha_4\beta + \alpha_5\beta) fE] \quad (22)$$

Pe baza echilibrului de disociere III:

$$C_{ox-} = K_d \cdot C_{ox} \cdot C_{H+}^{-1} \quad (23)$$

și considerînd $\alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_B$, iar $k_4^{1-\beta} k_5^{\beta} K_d = k_B$ relația (22) devine:

$$i_B = 2Fk_B C_{ox}^{1-\beta} C_{H+}^{\beta-1}\exp(\alpha_B fE) \quad (24)$$

Panta Tafel corespunzătoare ecuației (24) și, deci, mecanismului *B* este pentru $\alpha_B \approx 0{,}5$:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \ln i_B}\right)_{C_{ox},\, C_{H^+}} = \frac{2RT}{F} \quad (25)$$

Ordinul de reacție în cazul mecanismului *B*, pentru cazul $0 < \beta < 1$, este ca și la mecanismul *A*, subunitar:

$$n_B = \left(\frac{\partial \ln i_B}{\partial \ln C_{ox}}\right)_{E, C_{H^+}} = 1 - \beta \quad (26)$$

În plus față de mecanismul *A*, în cazul mecanismului *B* (relația 24), se observă o dependență a vitezei procesului de *p*H:

$$\left(\frac{\partial \ln i_B}{\partial\ p\mathrm{H}}\right)_{C_{ox},E} = 1 - \beta \quad (27)$$

Interpretarea rezultatelor

Din comparația valorilor pantei Tafel cu ale ordinului de reacție obținute experimental cu valorile teoretice respective date de ecuațiile (18), (19), (25), (26) se poate conclude că ambele mecanisme (*A* și *B*) sînt posibile. Deoarece în lucrare [7] s-a găsit experimental o dependență a vitezei de oxidare de *p*H, iar în [6] s-au adus și alte argumente privind influența *p*H-ului asupra reacției de oxidare, s-ar putea considera că mecanismul *B* este cel real. Într-adevăr, în timp ce pentru mecanismul *A* nu s-a obținut o dependență între viteza de oxidare și *p*H, pentru mecanismul *B* o astfel de legătură s-a obținut (ecuația 27).

Trebuie menționat faptul că rezultatele și interpretările date sînt valabile, în general, și pentru cazul cînd speciile adsorbite sînt altele decît cele propuse în această lucrare (cu condiția ca și acestea să îndeplinească restricțiile impuse). Presupunerea formării ca intermediar a radicalului $(COOH)_{ads}$ este justificată însă de faptul că prin oxidarea anodică a acidului oxalic în prezență de 1,3 — butadienă [6] se formează acizi dicarboxilici nesaturați. Această reacție de carboxilare electrochimică a unei diene se poate explica satisfăcător prin intermediul radicalilor propuși.

Pentru domeniul de inhibare de pe curba de oxidare din figura 2 (zona curentului maxim și de inversare a pantei curbei) s-a dat o explicație suficientă în literatura de specialitate [4, 6], bazată pe formarea filmului de oxigen pe suprafața electrodului.

Notații

E — potențialul de electrod;
θ — gradul de acoperire a suprafeței electrodului;
ΔG_{θ}^{0} — entalpia liberă standard de adsorbție la o acoperire θ a suprafeței electrodului;
$\Delta G_{\theta=0}^{0}$ — entalpia liberă standard de adsorbție la o acoperire $\theta = 0$ a electrodului;
R — constanta universală a gazelor;
T — temperatura absolută;
F — constanta lui Faraday;
r — parametru Temkin definit cu relația (2);
$i_{1,2}, i_{4,5}$ — curenții corespunzători etapelor I, II și IV, V;
k_j, k_j' — constante de viteză independente de potențial și gradul de acoperire;
C_{ox}, C_{ox-} — concentrația acidului oxalic nedisociat, respectiv concentrația ionului oxalat rezultat prin disocierea III;
C_{H^+} — concentrația ionilor de hidrogen;
p_{CO_2} — presiunea CO_2;
α_j, β — coeficienți cuprinși între zero și 1, factori de simetrie care depind de forma barierei de energie, în condițiile efectului potențialului, respectiv adsorbției activate asupra acesteia;
f — mărimea definită prin relația $f = \frac{F}{RT}$;
$i_{A,B}$ — curentul total corespunzător mecanismului *A*, respectiv *B*;
$n, n_{A,B}$ — ordinele de reacție;
K_d — constanta de disociere;
E.N.H. — electrodul normal de hidrogen;
E.C.S. — electrodul de calomel saturat.

Bibliografie

1. Allen, M. J. Organic electrode processes, Reinhold Publishing New York, 1958.
2. Vielstich, W. Brennstoffelemente, Verlag Chemice, Weinheim, 1965.
3. Breiter, M. W. Electrochemical Processes in Fuel Cells, Springer-Verlag, Berlin, 1969.
4. Giner, J., În: Electrochim. Acta, **4**, 1961, 42.
5. Anson, F. C., și Schultz, F. A., În: Analyt. Chem., **35**, 1963, p. 1 114.
6. Kornienko, A. G., Mirkind, L. A., și Fioshin, M. I. În: Electrohimia, **3**, 1967, p. 1 370; **4**, 1968, p. 69.
7. Johnson, J. M., Wroblowa, H., și Bockris, J. O'M., În: Electrochim. Acta, **9**, 1964, p. 639.
8. Böld, W. și Breiter, M. În: Electrochim. Acta, **5**, 1961, p. 145.
9. Gilman, S. În: Electroanalytical chemistry, **II**, Ed. Bard A.J., Marcel Dekker, New York, 1967, p. 111.
10. Hoare, J. P. The Electrochemistry of Oxigen, Interscience Publ. New York, 1968.
11. Vetter, K. J. Elektrochemische kinetik, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
12. Gileadi, E., și Conway, B. E., Modern Aspects of Electrochemistry, **3**, ed. Bockris J.O'M. și Conway B. E., Butterworth, London 1964, cap. 5.
13. Delahay, P. Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience Inc., New York, 1965.
14. Gileadi, E. Electrosorption, Plenum Press, New York, 1967.

CRONICĂ

Grandioasa manifestare românească de la Düsseldorf:

EXPOZIȚIA „ROMÂNIA SE PREZINTĂ" — Zile ale economiei și culturii românești

Düsseldorf, puternic centru industrial al Ruhr-ului, capitala landului Renania de Nord-Westfalia a găzduit, între 4—13 iunie 1971, una dintre cele mai mari expoziții românești deschise peste hotare: expoziția „România se prezintă". Evenimentul este strîns legat pe de o parte de evoluția favorabilă a relațiilor economice româno-vestgermane și, pe de altă parte, de dinamismul procesului de dezvoltare economică, multilaterală a țării noastre, fapt care a influențat puternic structura cerințelor de import și a ofertei de export românești.

În ceea ce privește relațiile economice dintre România și R. F. a Germaniei progresul lor rapid este ilustrat printr-o serie de date semnificative. Astfel, granița unui miliard de mărci în schimburile comerciale a fost depășită încă din 1967 și toate semnele arată că acest nivel ridicat se va menține. Anul care a trecut a arătat și un alt aspect deosebit de pozitiv pentru perspectiva relațiilor bilaterale, și anume, îmbunătățirea balanței comerciale, aspect asupra căruia România nu a încetat să insiste în ultimii ani. Această îmbunătățire a avut loc fără a afecta nivelul volumului global al schimburilor ci, dimpotrivă, în condițiile creșterii acestuia cu 12 la sută față de anul 1969 și cu 18 la sută față de anul 1968.

6 000 m² suprafață, 100 de fabrici și uzine expozante

Amploarea expoziției de la Düsseldorf poate fi sugerată prin desfășurarea ei pe o suprafață de peste 6000 m², prin faptul că au fost necesare peste 100 vagoane de cale ferată pentru transportul exponatelor, prin participarea largă a uzinelor și întreprinderilor românești expozante, peste 100, dintre care unele cu un prestigiu cîștigat de mult peste hotare. Produsele expuse, comercializate de circa 40 de organizații de comerț exterior își propuneau să ilustreze convingător potențialul industriei românești actuale, reprezentînd atît realizări tehnice proprii, cît și fabricate pe bază de licență sau în cooperare cu diverse firme străine.

O largă secțiune a expoziției — circa 2 400 m² — atît în interior, cît și în exterior a fost ocupată de produsele industriei constructoare de mașini. Ramură principală a economiei naționale, furnizînd anual 1/4 din venitul național al țării și cam tot atîta din exportul total, această industrie demonstrează locul deosebit de important ce-l ocupă în producția românească prin sutele de exponate din cele mai diverse subramuri; mașini-unelte, electrotehnică, electronică, mecanică fină și optică, mijloace de transport, tractoare și mașini agricole, utilaj petrolier, utilaj pentru industria chimică, utilaje de construcții, aparatură pentru telecomunicații, mijloace de automatizare, engineering.

Unele din exponate reflectau rezultatele cooperării dintre industria românească și firme străine, ca, de pildă: motoarele „Maybach" și MAN, semicuzineții pentru motoare („Laucherthal") cazanul Babkock, autoturismele Dacia (Renault), locomotivele Diesel electrice (Sulzer și ASEA) grupurile electrogene de 150 KVA cu motor Rolls-Royce, centrala telefonică Crossbar, strunguri carusel (Morando), mașina de frezat longitudinal („Kollmann"), mașina de rectificat rotund (FORTUNA) și altele.

O expunere reprezentativă de produse specifice a oferit-o industria siderurgică: profile de oțel, oțeluri corniere, tablă groasă, conducte, burlane, prăjini, țevi pentru instalații, electrozi de sudură, sîrmă, oțel-beton, aluminiu blocuri, aliaje, antifricțiune, aliaje de lipit, aliaje de zinc granulat, pulbere de bronz etc., multe din ele livrate curent pe piața vest-germană.

Un stand excepțional: expunerea de produse chimice

Ilustrînd sectorul cel mai dinamic al economiei românești, industria chimică, care în ultimii cinci ani a înregistrat un ritm anual de creștere de 21,4%, standul respectiv a atras atenția în mod deosebit a vizitatorilor specialiști. Erau etalate aici o multitudine de produse care sînt astăzi cunoscute și apreciate în peste 80 de țări: fibre și fire sintetice și chimice, materiale plastice prelucrate și neprelucrate, anvelope, produse petrochimice, produse farmaceutice, produse sodice, carbură de calciu, insecticide, îngrășăminte chimice, produse anorganice. În același sector au fost prezentate și machetele unor instalații chimice și petroliere livrate la export sau care compun oferta românească în acest domeniu. De asemenea, au fost prezentate produse din sectorul petrolier obținute din prelucrarea superioară a țițeiului în rafinăriile moderne ale țării: benzine cu cifra octanică ridicată, motorină, toluen, xilen și ortoxilen, paraxilen și benzen, ulei suprarafinat, ulei de turbine, de transformator și spindel, petrol jet, parafine, acizi naftenici și altele.

Drumul lemnului ilustrat în expoziție

Calea străbătută de lemnul românesc de la practica meșteșugărească a prelucrării la construirea unor obiective industriale de mare capacitate și cu o producție din cele mai complexe care i-au permis ca, în prezent, să ocupe locul 6 în producția și exportul mondial de mobilă și unul dintre primele locuri în producția europeană de placaje, panele, plăci aglomerate, plăci fibrolemnoase este ilustrată elocvent în expoziție. Un punct de atracție l-au constituit frumoasele și elegantele garnituri de mobilă, piese de mic mobilier. De un deosebit interes s-au bucurat mostrele de parchete, furnire, varietatea de plăci aglomerate și fibrolemnoase etc., produse care sînt apreciate pe numeroase piețe, inclusiv cea vest-germană.

În aceeași hală sînt expuse materialele de construcție constînd într-o bogată ofertă de marmură, geamuri, ciment, placaje și plăci ceramice etc.

Un stand al fanteziei și bunului gust

O selecție de o exepțională varietate și calitate, un adevărat stand al măestriei, originalității și bunului gust, a oferit-o expunerea de confecții, țesături, tricotaje, încălțăminte, marochinărie, covoare, articole de artizanat, produsele de sticlărie și de uz casnic, de sport și turism; și fiindcă moda se cerea prezentată pe. . . viu, au fost organizate zilnic parada modei care au atras deopotrivă publicul larg femenin, dar și importatorii de articole textile, confecții, tricotaje. Completînd în chip fericit standul bunului gust cu un stand al. . . bunelor gustări, expoziția de specialități culinare românești, ca și a unui larg sortiment de produse agroalimentare: conserve de legume și fructe, preparate de carne, preparate de vînat, produse lactate, produse zaharoase, băuturi, lichioruri, vinuri în total circa 250 de sortimente.

Un complex de manifestări culturale, artistice

Pe drept cuvînt s-a spus că expoziția, „România se prezintă" a depășit cu mult caracterul specific al unui asemenea eveniment. A fost de fapt un complex de manifestări economico-comerciale la care se adăugau o multitudine de manifestări culturale, științifice, artistice, turistice, permițînd publicului vizitator să-și formeze o imagine completă asupra vieții poporului român, a istoriei sale, a evoluției sale materiale și spirituale. Astfel, simultan cu expoziția de mărfuri, a avut loc o expoziție de artă decorativă în holul clădirii Commerzbank, o expoziție de pictură și sculptură la Altes Haus-Conzen, o expoziție de icoane vechi la Kunsthalle. La Jugenfilmbühne au rulat filme artistice românești, în orașul vechi magazinele au organizat raioane pentru vînzări de articole artizanale românești, iar în sălile expoziției au avut loc conferințe cu caracter tehnico-științific însoțite de proiecții. De asemenea, au fost organizate concerte ale orchestrei de muzică ușoară a Radioteleviziunii române conduse de Sile Dinicu, concursuri turistice cu premii. Toate aceste manifestări și altele au fost reunite sub titulatura „România se prezintă. — Zile ale economiei și culturii românești." Întreaga presă vest-germană a acordat spații ample în coloanele ziarelor acestui eveniment, iar ziarul Handesblatt organ al cercurilor de afaceri a R. F. a Germaniei a consacrat un supliment special succeselor României pe calea dezvoltării multilaterale. Așa cum a arătat în discursul său inaugural președintele Consiliului de Miniștri al landului Heintz Kühn, expoziția „România se prezintă" a constituit o contribuție la o mai bună cunoaștere reciprocă a celor două țări și, în același timp, la cauza apropierii și colaborării între țările europene.

Margareta Tomescu, Nelly Demian şi V. Părăuşanu

Interpretarea cinetică a reacţiilor de esterificare catalizate de schimbători de ioni

În reacţiile de esterificare, acţiunea catalitică a schimbătorilor de ioni se bazează pe acţiunea ionilor de hidrogen din cationit, ca şi în cazul esterificărilor clasice, care au loc în prezenţa acizilor minerali. În literatura de specialitate a apărut un număr mare de lucrări privitoare la esterificarea, catalizată de schimbători de ioni, în ele urmărindu-se influenţa diferiţilor factori asupra reacţiei. Există, însă, puţine încercări de interpretare teoretică a rezultatelor şi de formulare a unor relaţii analitice care să le dea o bază cantitativă.

O teorie fundamentală, care să permită elucidarea mecanismului de reacţie a catalizei prin schimbători de ioni nu a fost dezvoltată pînă în prezent.

În această lucrare se interpretează mecanismul catalizei prin schimbători de ioni, folosindu-se datele experimentale din tabela 1, obţinute la esterificarea acidului acetic cu alcool etilic şi *n*-amilic, date comunicate într-o notă anterioară [1].

Schimbătorul de cationi folosit la esterificare a fost o răşină de polistiren sulfonic cu 8% reticulare şi cu granulaţie de 0,5—0,6 mm, adusă integral sub formă H^+.

Esterificările au fost efectuate la 50, 60 şi 70°C.

În cazul obţinerii acetatului de *n*-amil, reacţiile au avut loc fără şi cu îndepărtarea apei de reacţie prin antrenare cu benzen.

Pentru interpretarea rezultatelor cinetice s-au determinat în prealabil constantele de echilibru al celor două sisteme. Din valoarea acestora se poate aprecia că viteza reacţiei de hidroliză are, în toate cazurile, o valoare mai mică de 7% din viteza reacţiei directe. De aceea, fiecare reacţie studiată se poate trata ca o reacţie de ordinul II, viteza de reacţie fiind, însă, proporţională şi cu concentraţia catalizatorului, în speţă a ionilor de hidrogen din cationi:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = k\,h\,\bar{a}\,\bar{b} \qquad (1)$$

în care:

k este constanta de viteză a reacţiei de esterificare în ionit;

h — concentraţia ionilor de hidrogen;

$\bar{a}$ şi $\bar{b}$ — concentraţiile molare de ionit ale acidului, respectiv alcoolului.

Tabela 1

Acetat de etil				Acetat de amil					
t, min	50°C	60°C	70°C	t, min	50°C	60°C	t, min	70°C	Reflux 69, 25°C
0	6,20	6,20	6,20	0	5,6	5,6	0	5,6	2,585
15				15	5,45	5,3	15	5,08	2,3
30	5,9	5	4,57	30	5,2	4,9			
45				45			45	4,49	1,43
60	5,2	4,38	3,78	60	4,71	4,66	60		
90	4,48	3,7	3,1	90	4,46	4,3	90		0,6
105				105			105	3,74	
120	3,9	3,28	2,6	120	4,16	3,98	120		0,38
135				135			135	3,6	
150	3,54	2,8	2,3	150	3,87	3,71	150		0,234
165				165			165	3,32	
180		2,48	2	180	3,67	3,4	180		
195				195			195	3,18	
210	3,12	2,3		210	3,5	3,17	210		0,08
225				225			225	2,9	
240	2,72			240	3,2		240		
255				255		2,97			
270		2,02		270	3				
300				300	2,8	2,57			
330	2,5			330	2,6				

Condiţii de lucru:
Raport molar: acid: alcool 1:4
Concentraţia catalizatorului faţă de acid 20 %

Viteza de esterificare depinde de concentrațiile în ionit ale diferitelor substanțe. Pentru a lega viteza de esterificare de concentrațiile din soluție, trebuie introdusă legătura dintre concentrațiile în ionit și concentrațiile în soluție. O astfel de legătură se poate obține ținînd seamă că în cazul substanțelor polare gonflarea cationiților tari [2] nu depinde de natura acestor lichide. Volumul de lichid de gonflare al unui gram de schimbător polistirensulfonic în forma H uscat se calculează [2, 3] ca fiind egal: $W = 0{,}988$ ml/g, iar volumul unui gram de schimbător uscat este înaintea gonflării: $v_0 = 0{,}7$ ml/g, iar după gonflare: $v = 1{,}618$ ml/g. Diferența poate fi interpretată ca volumul apei de hidratare a grupelor active ale ionitului.

Ionitul utilizat are o umiditate apropiată de 7% gr.; de aceea, se presupune că grupele sale active sînt hidratate complet și că în contact cu soluția el absoarbe, la 1 g ionit uscat, un volum de lichid de 0,918 ml. Fracțiunea din volumul schimbătorului ocupată de lichidul de gonflare va fi:

$$\theta = \frac{V - V_0}{V} = \frac{0{,}918}{1{,}618} = 0{,}567$$

Raza granulei de ionit, r, se calculează, cunoscînd variația de volum al acestuia și raza inițială r_0 a granulelor, cu ajutorul relației:

$$r = r_0 \sqrt[3]{\frac{V}{V_0}} = 2{,}75 \cdot 10^{-2} \sqrt[3]{\frac{1{,}618}{0{,}7}} = 3{,}64 \cdot 10^{-2}\text{cm}$$

în care:

$$r_0 = 2{,}75 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$$

Volumul ionitului raportat la 1l soluție va fi:

$$V_r = \frac{0{,}2\ a_0 M_7 v (1 - u)\ 10^{-3}}{1 - 0{,}2 a_0\ M_1 w (1 - u)\ 10^{-3}}$$

unde:

a_0 este concentrația inițială în soluție a acidului acetic, mol/l;
M_1 — greutatea moleculară a acidului acetic, 60;
v — volumul specific al ionitului gonflat, 1,618 cm³/g ionit uscat;
u — umiditatea ionitului inițial, 0,07 g/g ionit uscat;
w — lichidul de gonflare a ionitului, 0,988 cm³/g.

Avînd în vedere concentrațiile acidului cu care s-a lucrat 3,1; 2,8; 1,293 mol/l, pentru acetat de etil, acetat de amil și, respectiv, acetat de amil cu îndepărtarea apei de reacție, se obțin pentru v_r valorile: 0,580; 0,0522, respectiv, 0,0237.

Concentrația ionilor de hidrogen în ionit se poate calcula din valoarea capacității de schimb a acestuia și din volumul specific:

$$h = \frac{q_0}{V} = \frac{5{,}39 \cdot 10^{-3}}{1{,}618} = 3{,}33 \cdot 10^{-3} \frac{\text{val}}{\text{cm}^3}$$

unde $q_0 = 5{,}39$ val/g ionit uscat este capacitatea ionitului.

Repartiția diferitelor substanțe între faza lichidă și ionit este dată, de obicei, de o relație de proporționalitate în termeni de molalități. Deoarece, însă, volumul de gonflare al ionitului va fi constant în cazul lichidelor polare, se presupune o proporționalitate și în termeni de volume, adică:

$$\frac{Z_i}{Z_j} = \frac{\varepsilon_i Y_i}{\varepsilon_j Y_j} \tag{2}$$

în care:

z_i și z_j sînt fracțiunile de volum ale componenților i, j în ionit;
y_i, y_j — fracțiunile de volum ale componenților i, j în soluție;
ε_i, ε_j — constantele de distribuție molale ale componentelor i, respectiv, j.

Din literatură se ia $\varepsilon = 0{,}6$ pentru acid acetic, 1 pentru apă și alcool etilic, 2,5 pentru alcool amilic, 1 pentru acetat de etil și 2 pentru acetat de amil.

Suma fracțiunilor de volum ale componenților din ionit este egală cu fracțiunea de volum a întregului lichid de gonflare din ionit:

$$\Sigma Z_i = 0$$

și atunci, din relația (2), se poate obține:

$$Z_i = 0 \frac{\varepsilon_i Y_i}{\Sigma \varepsilon_i Y_i}$$

sau:

$$q_i = 0 \frac{\lambda_i C_i}{\Sigma \lambda_i V_{M_i} C_i} \tag{3}$$

în care:

q_i, C_i sînt concentrațiile molare ale componentului respectiv în ionit și în soluție;
V_{M_i} — volumul molecular;
λ_i — coeficientul molar de distribuție.

Notînd cu a_0 și b_0 concentrațiile inițiale ale acidului și alcoolului în soluție, cu x — concentrația la timpul t a acidului și cu indicii: 1 pentru acid, 2 pentru alcool, 3 pentru apă, 4 pentru ester, relația (3) devine:

$$q_i = 0 \frac{\varepsilon_i C_i}{V_{M_1} \varepsilon_1 (a_0 - x) + V_{M_2} \varepsilon_2 (b_0 - x) + V_{M_3} \varepsilon_3 x + V_{M_4} \varepsilon_4 x}$$

Deoarece $a_0 V_{M_1} \varepsilon_1 + b_0 V_{M_2} \varepsilon_2 \gg x(\varepsilon_3 V_{M_3} + \varepsilon_4 V_{M_4} - \varepsilon_1 V_{M_1} - \varepsilon_2 V_{M_2})$, rezultă că se poate aproxima:

$$q_i = \lambda_i C_i \tag{4}$$

Coeficientul molar de distribuție λ_i este definit de relația:

$$\lambda_i = f\varepsilon_i, \text{ în care } f = \frac{0}{a_0 V_{M_1} \varepsilon_1 + b_0 V_{M_2} \varepsilon_2} \tag{5}$$

Făcînd înlocuirile de rigoare, se obțin pentru f valorile: 1,02 pentru alcool etilic și 0,244 pentru alcool amilic.

În cazul determinărilor cu antrenarea apei de reacție prin formarea unui azeotrop cu benzenul, deși în soluție există și benzen, se va neglija, totuși, pătrunderea acestuia în ionit, întrucît benzenul este un lichid nepolar.

În acest caz, C_3 este nul și se obține:

$$q_i = 0 \frac{\varepsilon_i C_i}{V_{M_1} \varepsilon_1 (a_0 - x) + V_{M_2} \varepsilon_2 (b_0 - x) + V_{M_4} \varepsilon_4 x}$$

și, deoarece:

$$a_0 V_{M_1} \varepsilon_1 + b_0 V_{M_2} \varepsilon_2 \gg x\,(\varepsilon_4 V_{M_4} - \varepsilon_1 V_{M_1} - \varepsilon_2 V_{M_2})$$

se va aproxima ca și în cazul precedent:

$$q_i = \lambda_i C_i$$

unde $\lambda_i = fE_i$.

Se obține pentru acetat de amil cu azeotrop: $f = 0{,}528$.

Variația în timp a concentrațiilor în ionit este dată în regim staționar de egalizarea cantităților de substanță adusă prin difuziune, cu cantitatea de substanță ce se transformă prin reacție chimică:

$$D \frac{\mathrm{d}^2 \bar{a}}{\mathrm{d}\bar{x}^2} = k \bar{a} \bar{b} h = D \frac{\mathrm{d}^2 \bar{b}}{\mathrm{d}\bar{x}^2} \qquad (6)$$

unde $\bar{x}$ este coordonata spațială.

Pentru corelarea datelor se folosește modelul difuzional al unei plăci de suprafață laterală S și de grosime 2 g, x fiind dimensiunea măsurată pe grosimea plăcii, iar originea măsurătorii aflîndu-se la jumătatea plăcii.

Din:

$$D \frac{\mathrm{d}^2 \bar{a}}{\mathrm{d}\bar{x}^2} = D \frac{\mathrm{d}^2 \bar{b}}{\mathrm{d}\bar{x}^2}$$

rezultă $b = a + C_1 + C_2$. Punînd condiția ca la suprafața plăcii concentrațiile $\bar{a}$ și $\bar{b}$ să fie egale cu $\bar{a}_i$ și $\bar{b}_i$, rezultă:

$$C_1 = 0 \text{ și } C_2 = \bar{b}_i - \bar{a}_i;\ \bar{b} = \bar{a} + b_i - a_i$$

Deoarece s-a lucrat în exces de alcool și pentru că acesta are și o constantă de distribuție mult mai mare decît acidul, rezultă că $\bar{b} \gg \bar{a}$.

Relația: $\bar{b} = \bar{a} + (\bar{b}_i - \bar{a}_i)$ permite să se considere: $\bar{b} = \bar{b}_i$.

Înlocuind în relația (6) se obține forma:

$$\frac{d^2 \bar{a}}{\mathrm{d}\bar{x}^2} = m^2 \bar{a} \qquad (7)$$

în care:

$$m = \sqrt{\frac{k h \bar{b}_i}{D}}$$

Soluția acestei ecuații este:

$$a = C_1 e^{mx} + C_2 e^{-mx}$$

Punînd condiția ca la $x = g$ și $x = -g$, $\bar{a} = \bar{a}_i$, se obține:

$$C_1 = C_2 \frac{a_i}{e^{-mg} + e^{mg}}$$

de unde:

$$\bar{a} = \bar{a}_i \frac{e^{mx} + e^{-mx}}{e^{mg} + e^{-mg}} \qquad (8)$$

Cantitatea de acid care intră în placă în unitatea de timp va fi:

$$\varphi = DS \left(\frac{\mathrm{d}\bar{a}}{\mathrm{d}\bar{x}} \right)_{x = g} \qquad (9)$$

Derivînd relația (8) se obține:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\bar{a}}{\mathrm{d}\bar{x}} \right)_{x = g} = \bar{a}_i\, mth\,(mg)$$

și înlocuind în (9):

$$\varphi = DS\, \bar{a}_i\, m\, th\,(mg)$$

Dacă $mg \gg 1$ (adică $\sqrt{\frac{D}{k \bar{b}_i h}} \ll g$) atunci:

$$th\,(mg) \simeq 1;\ \varphi = DS\, \bar{a}_i\, m. \qquad (10)$$

Deoarece gradientul de concentrație al lui $\bar{a}$ scade foarte repede în placă, rezultă că este corectă asimilarea difuziunii în placă cu difuziunea în granulele de ionit, obținîndu-se totodată:

$$\varphi = \frac{1}{n} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

în care n este numărul de granule.

Ținînd seama de relația (10) și înlocuind: $s = \gamma \pi r^2$ și m cu valoarea sa, rezultă:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = 4\pi n r^2 \lambda_a \sqrt{KDh\lambda_b}\ (a_0 - x) \sqrt{b_0 - x} \qquad (11)$$

Concentrațiile de ionit la interferență, $\bar{a}_i$ și $\bar{b}_i$, sînt legate de concentrațiile din soluție prin relațiile:

$$\bar{a}_i = \lambda_a a \text{ și } \bar{b}_i = \lambda_b b;\ a = a_0 - x;\ b = b_0 - x$$

Ținînd seamă că volumul total al schimbătorului raportat la un litru de soluție este:

$$V_r = n \frac{4\pi r^3}{3}$$

relația (11) devine:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = 3 \frac{V_r}{r} \lambda_a \sqrt{k D h \lambda_b}\ (a_0 - x) \sqrt{b_0 - x} \qquad (12)$$

ceea ce se poate scrie sub forma:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = N_0 (a_0 - x) \sqrt{b_0 - x} \qquad (13)$$

în care:

$$N_0 = 3 \frac{Vr}{r} f^{3/2}\, \varepsilon_a \sqrt{k D h \varepsilon_b} \qquad (14)$$

Din relația (13) se vede că viteza de reacție este proporțională cu concentrația acidului la puterea 1 și cu concentrația alcoolului la puterea 1/2, și nu la puterea 1, cum ne-am fi putut aștepta plecînd de la ecuația cinetică generală.

Acetat de etil **Tabela 2**

Temperatura, °C	t, ore	0	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5,5
50	a (mol/l)	3,1	2,95	—	2,60	2,24	1,95	—1,77	—	1,56	1,36	—	1,25
	$10^5 \frac{M}{3600}$ ($l^{1/2}$ mol$^{-1/2}$)	0	0,393	—	1,404	2,507	3,744	—4,544	—	5,614	6,773	—	7,492
	$10^5 N$ (s^{-1} mol$^{-1/2}$ $l^{1/2}$)	—	0,786	—	1,404	1,67	1,872	—1,83	—	1,7	1,693	—	1,37
60	a (mol/l)	3,1	—	2,5	2,19	1,85	1,64	—1,4	1,24	1,15	—	1,01	
	$10^5 \frac{M}{3600}$ ($l^{1/2}$ mol$^{-1/2}$)	—	—	1,703	2,796	—	5,194	—6,527	7,573	8,206	—	—	
	$10^5 N$ (s^{-1} mol$^{-1/2}$ $l^{1/2}$)	—	—	3,4	2,796	2,79	2,61	—2,6	2,52	2,34	—	2,1	
70	a (mol/l)	3,1	—	2,29	1,89	1,55	1,3	1,15	1	—	—	—	—
	$10^5 \frac{M}{3600}$ ($l^{1/2}$ mol$^{-1/2}$)	—	—	2,43	4,01	5,678	7,165	8,204	9,43	—	—	—	—
	$10^5 N$ (s^{-1} mol$^{-1/2}$ $l^{1/2}$)	—	—	4,86	4,01	3,78	3,58	3,3	3,14	—	—	—	—

Soluția ecuației (13), ținînd seamă de condițiile inițiale: $x = 0$; $t = 0$ este:

$$t = \frac{1}{N_0 \sqrt{b_0 - a_0}} \ln \frac{\left(\sqrt{\frac{b_0 - x}{b_0 - a_0}} + 1\right)\left(\sqrt{\frac{b_0}{b_0 - a_0}} - 1\right)}{\left(\sqrt{\frac{b_0 - x}{b_0 - a_0}} - 1\right)\left(\sqrt{\frac{b_0}{b_0 - a}} + 1\right)} \quad (15)$$

Deci, se observă că în afară de constanta de viteză k, viteza reacției este determinată și de coeficientul de difuziune D. Din această cauză, din experiențe de acest fel nu se pot calcula constantele reale ale vitezelor de reacție k, ci numai produsul kD.

Pentru a se verifica dacă modelul cinetic propus este valabil, s-a încercat corelarea după relația (15) a datelor experimentale obținute, reprezentînd grafic și tabelînd: $M = f(t)$, în care:

$$M = \frac{1}{\sqrt{b_0 - a_0}} \ln \frac{\left(\sqrt{\frac{b_0 - x}{b_0 - a_0}} + 1\right)\left(\sqrt{\frac{b_0}{b_0 - a_0}} - 1\right)}{\left(\sqrt{\frac{b_0 - x}{b_0 - a_0}} - 1\right)\left(\sqrt{\frac{b_0}{b_0 - a_0}} + 1\right)}$$

Conform relației (15), există o dependență liniară $M = Nt$, în care N este o constantă pentru fiecare reacție, dată de relația (14). Deci, datele $M = f(t)$

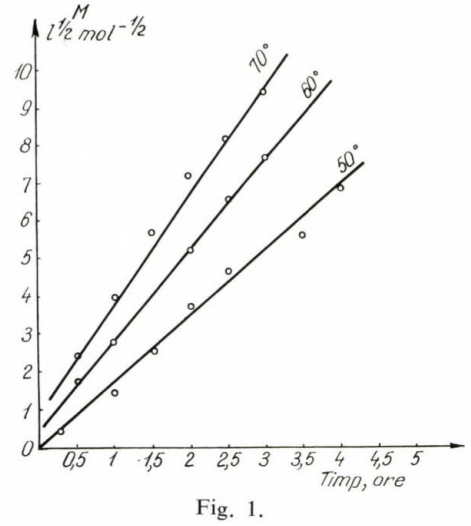


Fig. 1.

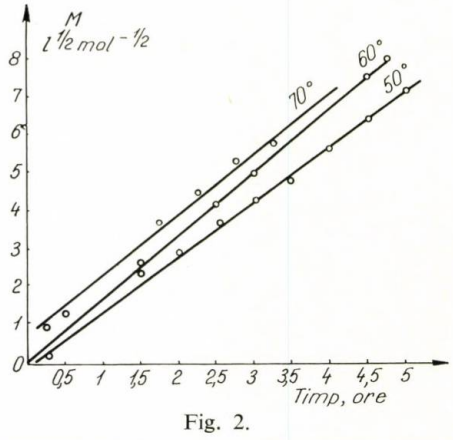


Fig. 2.

Tabela 3

Acetat de amil

Temperatura, °C	t, ore	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	1,75	2	2,25	2,5	2,75	3	3,25	3,5	3,75	4	4,25	4,5	5	5,5
50	a (mol/l)	2,80	2,725	2,6	—	2,355	2,230	—	2,080	—	1,935	—	1,835	—	1,750	—	1,6	—	1,5	1,4	1,3
	$10^5 \frac{M}{3600}$ ($l^{1/2}$ $mol^{-1/2}$)	0	0,263	0,724	—	1,705	2,240	—	2,950	—	3,670	—	4,240	—	4,75	—	5,66	—	6,33	7,05	7,85
	10^5N (s^{-1} $mol^{-1/2}$ $l^{1/2}$)	0	1,05	1,45	—	1,70	1,49	—	1,48	—	1,47	—	1,41	—	1,36	—	1,41	—	1,41	1,41	1,43
	t (ore)	0	0,25	0,5	0,75	1	1,5	1,75	2	2,25	2,5	2,75	3	3,25	3,5	3,75	4	4,25	4,5	5	5,5
60	a (mol/l)	2,80	2,65	2,45	—	2,33	2,15	—	1,99	—	1,855	—	1,7	—	1,585	—	—	1,485	—	1,285	—
	$10^5 \frac{M}{3600}$ ($l^{1/2}$ $mol^{-1/2}$)	0	0,54	1,302	—	1,705	2,61	—	3,39	—	4,085	—	5,015	—	5,75	—	—	6,44	—	7,96	—
	10^5N (s^{-1} $mol^{-1/2}$ $l^{1/2}$)	0	2,16	2,60	—	1,705	1,71	—	1,69	—	1,63	—	1,67	—	1,64	—	—	1,52	—	1,59	—
	t (ore)	0	0,25	0,5	0,75	1	1,5	1,75	2	2,25	2,5	2,75	3	3,25	3,5	3,75	4	4,25	4,5	5	5,5
	a (mol/l)	2,8	2,54	—	2,245	—	—	1,87	—	1,80	—	1,66	—	1,59	—	1,45	—	—	—	—	—
	$10^5 \frac{M}{3600}$ ($l^{1/2}$ $mol^{-1/2}$)	0	0,95	—	2,15	—	—	4,05	—	4,45	—	5,26	—	5,72	—	6,69	—	—	—	—	—
	10^5N (s^{-1} $mol^{-1/2}$ $l^{-1/2}$)	0	3,8	—	2,91	—	—	2,31	—	1,98	—	1,91	—	1,76	—	1,78	—	—	—	—	—

Tabela 4

SINTEZA ACETATULUI DE AMIL CU ÎNDEPĂRTAREA APEI DE REACȚIE (T = 69,25°C)

t, ore	0	0,25	0,75	1,5	2	2,5	3,5
a (mol/l)	1,293	1,15	0,715	0,30	0,19	0,117	0,04
$10^5 \frac{M}{3600}$ ($mol^{-1/2}\ l^{1/2}$)	0	1,86	9,71	24,7	32,8	37,3	61
10^5 N ($mol^{-1/2}\ s^{-1}\ l^{1/2}$)	—	7,45	12,95	16,5	16,4	14,9	17,4

trebuie să se coreleze după o dreaptă trecînd prin origine și avînd panta N.

În tabelele 2, 3 și 4 sînt prezentate valorile M și, respectiv, N, pentru cazurile fără îndepărtarea și cu îndepărtarea apei, iar dependența $M = f(t)$ este prezentată în figurile 1 și 2.

În tabela 5 sînt prezentate valorile corespunzătoare pentru N, kD și energia de activare obținute din datele cinetice ale proceselor de esterificare, fără îndepărtarea apei. Calcularea acestor date s-a făcut exprimînd volumele în cm^3.

Tabela 5

SINTEZA ACETATULUI DE ETIL ȘI AMIL FĂRĂ ÎNDEPĂRTAREA APEI DE REACȚIE

Ester	Temperatura, °C	N $cm^{3/2}.s^{-1}$ $mol^{-1/2}$	kD $cm^3\ mol.^{-2}.s^{-2}$	Energie de activare medie, kcal/mol
Acetat de etil	50	$5{,}52.10^{-4}$	$1{,}04.10^{-5}$	16,6
	60	$8{,}2.10^{-4}$	$2{,}3.10^{-5}$	
	70	$11{,}7.10^{-4}$	$4{,}7.10^{-5}$	
Acetat de amil	50	$4{,}6.10^{-4}$	$2{,}64.10^{-4}$	6
	60	$5{,}3.10^{-4}$	$3{,}43.10^{-4}$	
	70	6.10^{-4}	$4{,}39.10^{-4}$	

Din datele prezentate, rezultă că pentru acetatul de amil viteza de reacție exprimată prin produsul kD este mult mai mare decît pentru acetatul de etil și că variația cu temperatura este mai lentă în cazul acetatului de amil, ceea ce implică o energie de activare mai mare. Aceste fapte, precum și valoarea relativ mică a energiei de activare în cazul acetatului de amil par să indice pentru acesta o pondere a difuziunii mai mare decît a fost prevăzută în ecuațiile folosite de autori. Aceasta se poate explica pe baza dimensiunilor moleculelor alcoolului și esterului amilic, dimensiuni apropiate de cele ale microporilor structurali ai ionitului, ceea ce face ca diferența dintre vitezele de reacție ale sistemelor etilic și amilic să se atenueze pe măsura ridicării temperaturii.

Valorile mai mari obținute pentru viteza globală de reacție la sinteza acetatului de amil, față de acetatul de etil, implică existența unei constante de viteză reală mult mai mare în acest caz, deoarece această diferență nu se poate explica prin valorile coeficienților de difuziune ale alcoolilor respectivi în schimbători de ioni, care sînt practic egale.

Trebuie remarcat și faptul că influența naturii componenților asupra valorii constantei k este mult mai mare în cataliza eterogenă, decît în cataliza omogenă. După cum rezultă din datele prezentate la esterificarea alcoolului amilic, viteza reacției propriu-zisă este de 15—20 ori mai mare decît la esterificarea alcoolului etilic. În cazul catalizei omogene, deși k crește cu mărirea numărului de atomi din molecula alcoolului, această creștere este, însă, mult mai lentă decît în cazul esterificării prin cataliza eterogenă.

În concluzie, se poate afirma că modelul cinetic propus și ecuațiile cantitative deduse concordă cu datele experimentale, iar viteza de reacție globală, exprimată prin produsul kD, poate constitui un criteriu de apreciere a cineticii globale a proceselor de esterificare catalizate de schimbători de ioni.

Bibliografie

1. Demian, N., Tomescu, M., Georgescu, M. și Părăușanu, V. În: Rev. Chim. **22**, nr. 6, 1971.
2. Helfferich, H., Ionenaustanscher, B. I. V. Chem. G.M. BH, Weinheim, 1959.
3. Pepper, K. W., Reichenberg, D. și Hale, D. K. În: J. Chem. Soc. (London) **34**, 1952, p. 3 129.
4. Sundheim, G. H. P. și Waxman, H. În: J. Colloid. Sci. **34**, 1952, p. 511.

Georgeta Popescu, Minodora Radu, C. Aurescu şi M. Kiang

STABILITATEA EMULSIILOR PE BAZĂ DE PARAFINĂ

În problema emulsiilor există numeroase teorii privind mecanismul formării acestora, recunoscută fiind existenţa unui înveliş de adsorbţie stabilizat la limita de separare a fazelor lichide. Influenţa unor factori asupra condiţiilor de formare şi a stabilităţii emulsiilor a rămas însă neclarificată. Greutatea fundamentală constă în faptul că nu s-a găsit un criteriu general de apreciere a stabilităţii, dispersabilitatea neconstituind un criteriu satisfăcător. Astfel, de exemplu, omogenizarea tehnică, conform teoriei termodinamice, măreşte mult stabilitatea emulsiei, deoarece se micşorează raza picăturii. Mulţi cercetători, indică însă, existenţa de emulsii extrem de stabile, mult mai puţin disperse decît cele obţinute prin omogenizare.

Pe de altă parte, s-a atribuit o mare atenţie dependenţei stabilităţii emulsiilor de viscozitate [1—4]; evident, este vorba de viscozitatea mediului de dispersie cu emulgatorul dizolvat în acesta. Viscozitatea favorizează stabilitatea emulsiilor, prin faptul că îngreuiază coalescenţa picăturilor. King [5] a stabilit că viscozitatea emulsiei formate depinde nu numai de raportul volumetric al fazelor, ci şi de natura emulgatorului. Cînd emulgatorul este un coloid hidrofil, viscozitatea sistemului este legată de hidratarea coloidului. Aceasta a stat la baza teoriei hidratării lui Fischer [6], conform căreia o emulsie stabilă de ulei într-un coloid hidratat se formează numai cînd se ia o cantitate minimă de apă, excesul de apă micşorînd stabilitatea emulsiei.

De asemenea, s-a observat că emulsionabilitatea uleiurilor în apă depinde de aciditatea şi de viscozitatea lor, de concentraţia de alcalii adăugate acizilor graşi folosiţi drept emulgatori şi de solubilitatea în apă a săpunului format [7].

Tipul de emulsie care ia naştere într-un sistem dat depinde, cel puţin în parte, de alegerea agentului de emulsionare [8]. Este bine cunoscut faptul că săpunurile şi, în general, substanţele tensioactive sînt emulgatori puternici (U/A) [9, 10]. Capacitatea maximă de emulsionare se determină la optimum de coloiditate, deci acizii care formează săpunurile trebuie să fie membrii superiori ai seriilor omologe, respectiv să aibă catena hidrocarbonată suficient de lungă. În general, partea polară şi cea hidrocarbonată a moleculei trebuie să fie într-un astfel de raport, încît partea polară să posede o afinitate puternică faţă de apă (pentru a determina o solubilitate suficientă a substanţei şi o puternică hidratare), iar partea hidrocarbonată să fie suficient de dezvoltată, respectiv lanţul hidrocarbonat să fie lung (pentru a asigura formarea micelelor). Aceste cerinţe sînt satisfăcute de săpunuri şi substanţele analoge.

Clowes [10] presupune că pentru sistemele ulei/soluţii de săpun, săpunul tinde să se adsoarbă pe suprafaţa de separare U/A, formînd un înveliş protector în jurul picăturilor emulsionate. Acţiunea stabilizantă a unei astfel de pelicule se produce prin:

a) micşorarea tensiunii interfaciale care reduce tendinţa picăturilor faţă de coalescenţă;

b) transportarea sarcinii electrice pe faza dispersă, deoarece repulsia electrică frînează coalescenţa;

c) prin acţiunea mecanică care frînează unirea picăturilor.

Prin urmare, emulsionarea este condiţionată de cantitatea de emulgator prezent şi de capacitatea lui de a se adsorbi pe suprafaţa de separare a fazelor. Robinson [11] face legătura între adsorbţia emulgatorului pe suprafaţa de separare a celor două faze şi stabilitatea emulsiei, indicînd faptul că emulsia stabilă se formează atunci cînd stratul de adsorbţie de săpun pe picăturile emulsionate de ulei ajunge la o saturare completă. În felul acesta, la studiul stabilităţii emulsiilor U/A stabilizate de emulgator cu lanţ hidrocarbonat, un rol important îl joacă stabilirea concentraţiei de emulgator la care se atinge saturarea stratului de adsorbţie.

Parafina în apă formează emulsii de tip U/A deosebit de importante din punct de vedere industrial, datorită calităţilor sale de hidrofugare. Avînd în vedere aceste consideraţii teoretice, la care s-a ajuns prin studierea a numeroase şi diferite sisteme emulsionabile, în lucrarea de faţă se prezintă un studiu sistematic privind stabilitatea emulsiilor parafinice, mai ales că literatura indică puţine lucrări în acest domeniu [12—15].

Partea experimentală

Prepararea emulsiilor. Pentru obţinerea unor emulsii stabile de parafină în apă s-a folosit drept emulgator săpunul de amoniu al acizilor graşi şi drept stabilizator un alcool superior.

După cum se ştie, la emulsionarea fazei uleioase în fază apoasă, un rol important are modul de preparare, respectiv se exercită o agitare cît mai energică

cu scopul de a se forma picături cît mai mici, ceea ce asigură o stabilitate crescută emulsiei. De altfel s-au făcut studii detaliate privind influența diferitelor metode de agitare și a gradului de agitare asupra emulsionării. Importante sînt și respectarea direcției de agitare și a ordinei de amestecare a componenților.

S-a arătat [16] că metoda cea mai indicată de preparare a unei emulsii este de a agita masa fazei externe în timp ce se adaugă lichidul de emulsionat (faza internă). Agentul de emulsionare este prezent, de obicei, în faza externă, dar uneori poate fi avantajos să se adauge ca soluție în faza internă. În unele cazuri, chiar tipul de emulsie depinde de metoda de preparare.

Metoda aplicată de autori la prepararea emulsiilor a fost adăugarea fazei externe (apă + amoniac), sub agitarea energică și continuă, peste faza internă (parafina topită), la care s-au adăugat cantitățile corespunzătoare de emulgator și de stabilizator. Se formează săpunul de amoniu, care este, de fapt, factorul emulsionant.

S-a preparat un număr de 37 de emulsii, cu un conținut în substanță organică de 33 ± 2%, avînd ca factori variabili: natura parafinei, raportul procentual între emulgator și stabilizator, precum și structura acestora.

Analiza parafinelor a fost făcută cromatografic cu un cromatograf de gaze Perkin-Elmer model F-11, cu detector dublu cu flamionizare. S-a folosit o coloană de sticlă cu lungimea de 2 m și diametrul interior de 3 mm, umplută cu silicon E 301, iar drept gaz purtător—azotul pur, cu un debit de 30 ml/min. S-a lucrat la temperatura de 240°C. Cantitatea de probă injectată a fost 3 μl, sub formă de soluție parafinică 2% în benzen. Pentru identificarea componenților din amestec s-au folosit drept etaloane parafine pure cu structură cunoscută.

În tabela 1 sînt înscrise tipurile de parafină folosite, caracterizate prin: punct de topire, conținut în ulei și în parafină liniară.

Drept emulgator s-au folosit acizi grași sintetici obținuți prin oxidarea parafinei cu C_{19}—C_{22} în moleculă (indice de aciditate I_a = 190—205 mg KOH/g) și acizi cu C > 22 (I_a = 150—160 mg KOH/g), iar drept stabilizator—alcoolul octilic brut (I_{OH} = 230 — 300 mg KOH, distilare Engler 175 — 185°C) și un alcool constituit din reziduuri de alcooli grași cu C > 20 (I_{OH} = 25 mg KOH/g, p.t. = 35°C)

S-a urmărit influența acestor factori asupra proprietăților emulsiilor, și anume asupra comportării

Tabela 1

CARACTERIZAREA PARAFINELOR FOLOSITE LA PREPARAREA EMULSIILOR

Nr. crt.	Tipul de parafină	Punct de topire, °C	Ulei, %	Parafine liniare, %
1	Cîmpina	50—52	1,24	98,90
2	Cîmpina	50—52	2,50	99,23
3	Cîmpina	52—54	1,40	99,42
4	Cîmpina	52—54	2,70	99,34
5	Teleajen	57—58	1,50	98,62

viscozimetrice și conductometrice, căutînd să se stabilească condițiile optime de stabilitate.

Metoda de lucru. S-a determinat viscozitatea dinamică (cP) cu ajutorul unui viscozimetru Höppler, aplicînd formula de calcul cunoscută:

$$\eta_{cP} = t\,(d_1 - d_2)\,K$$

unde:

t este timpul de cădere a bilei, s;
d_1 — densitatea bilei, g/cm³;
d_2 — densitatea lichidului de cercetat, determinată prin metoda picnometrului;
K — constanta bilei, 2 = 2,404.

S-au făcut măsurători de viscozitate în intervalul de temperatură 15—50°C, cu o precizie de ± 1%; temperatura a fost menținută constantă cu ajutorul unui termostat Wobser cu o precizie de ± 0,05°C. Unele emulsii s-au dovedit a fi stabile și la temperaturi superioare (60°C), iar conductibilitatea electrică s-a putut determina chiar la 90°C.

Pentru efectuarea măsurătorilor de conductibilitate electrică s-a folosit metoda Kohlrausch. Aparatura constă dintr-un generator de curent alternativ cu frecvență fixă „Tesla", un oscilator catodic ca aparat de nul, o cutie de rezistență „Ulrich", o punte cu fir de constantan și o celulă de conductibilități de aproximativ 2 ml, cu electrozi de platin-platinați. Precizia măsurătorilor de conductibilitate electrică specifică (λ ohm^{-1}. cm^{-1}) este de aproximativ 0,4%.

Interpretarea rezultatelor

Comportarea viscozimetrică

După cum se știe, există o strînsă dependență între viscozitatea și stabilitatea emulsiilor, viscozitatea favorizînd emulsionarea. Se constată o scădere a viscozității în funcție de temperatură (fig. 1). Pentru emulsiile cu cantitatea maximă de emulgator (5%) și stabilizator (2,5%), această scădere a viscozității are loc după curbe care își schimbă panta la 30—35°C și în jur de 50°C (curbele *1—4*)*, indicînd unele transformări în structura sistemului dispers.

Dacă se reduce cantitatea de stabilizator cu 50%, se constată că viscozitatea emulsiilor scade mai lent și liniar cu creșterea temperaturii (fig. 1, curbele *5—8*) și deci stabilitatea scade. De exemplu, pentru parafina de Cîmpina cu p.t. = 50—52°C și 2,5% ulei, viscozitatea scade de la 25,6 la 11,3 cP la 15°C, aproximativ la jumătate. Pe măsură ce temperatura crește, diferențele între valorile de viscozitate sînt mai mici, astfel că a 50°C toate se grupează în jurul aceleiași valori (3 cP).

Curbele înscrise în figura 2 arată efectul de scădere a viscozității emulsiei produsă de cantitățile descrescînde de stabilizator. De asemenea, viscozitatea emulsiilor scade, pe măsură ce cantitatea de emulgator scade (fig. 3). Astfel, de exemplu, se remarcă o variație liniară a viscozității în funcție de tempera-

* Cifrele de pe curbă corespund tipului de parafină înscris în tabela 1.

tură pentru emulsiile cu cantități mai mici de emulgator (4,5%—curba *2* și 4%—curba*3*), spre deosebire de emulsia cu cantitate maximă (5%—curba*1*). Aceasta prezintă o scădere bruscă între 30 și 40°C, indicînd schimbări structurale.

Aceste rezultate sînt în concordanță cu cele indicate de alți cercetători [17] care au arătat că o creștere a viscozității are un efect de creștere a stabilității emulsiei.

Pentru a scoate în evidență influența structurii stabilizatorului, în figura 4 s-a reprezentat variația viscozității în funcție de temperatura emulsiei stabilizate cu alcool octilic (curba *1*) și cu alcool cu $C > 20$ (curba *2*).

Se constată că viscozitatea scade liniar cu creșterea temperaturii în ambele cazuri, stabilitate mai mare prezentînd emulsia stabilizată cu alcool octilic, care prezintă o viscozitate mai mare.

Pe de altă parte, schimbînd natura emulgatorului, respectiv folosind acizi grași cu $C > 22$ în loc de C_{19}—C_{22} (curbele *1* și *2* din fig. 5) se constată același lucru: o scădere a viscozității, care se datorește, probabil, solubilității diferite a săpunurilor formate [9, 10]. Cu cît antagonismul dintre părțile hidrofile și hidrocarbonate ale moleculei este mai mare, cu atît solubilitatea este mai mică și hidratarea micelelor de asemenea [6].

În ceea ce privește influența exercitată de structura parafinei, este dificil să se stabilească anumite corelații, deoarece între comportarea viscozimetrică a emulsiilor preparate cu parafină tip Cîmpina cu p.t. = 50—52 și 52—54°C nu s-au observat regularități. Se poate spune, totuși, că în majoritatea cazurilor s-au obținut valori mai mari ale viscozității pentru emulsiile cu parafina cu p.t. = 50—52°C, mai ales la temperaturi

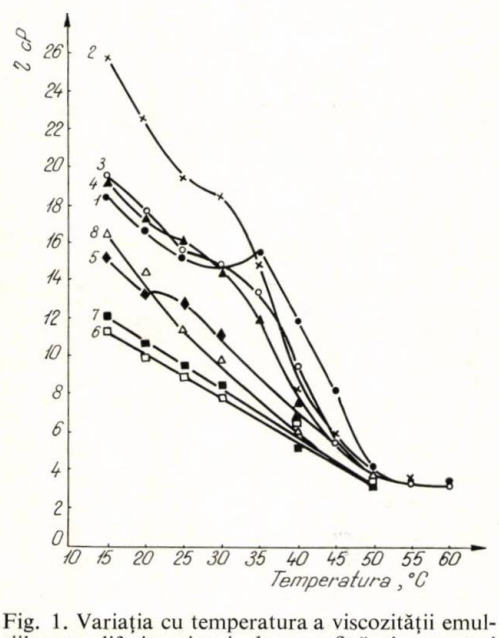


Fig. 1. Variația cu temperatura a viscozității emulsiilor cu diferite tipuri de parafină și raporturi ale componenților:

1—4: 5% emulgator (acizi grași C_{19}—C_{22}), 2,5% stabilizator (alcool octilic); *5—8*: 5,1% emulgator (acizi grași C_{19}—C_{22}), 1,26% stabilizator (alcool octilic).

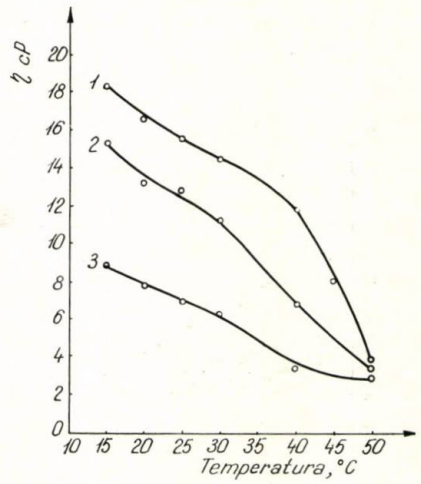


Fig. 2. Variația cu temperatura a viscozității emulsiilor cu parafină tip Cîmpina 50—52°C, 1,24% ulei, cantitate constantă de emulgator (5%) și variabilă de stabilizator:

1—2,5%; *2* — 1,26%; *3* — 0,42% stabilizator.

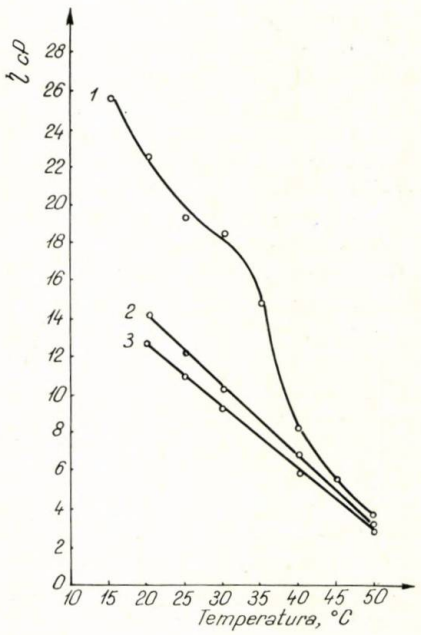


Fig. 3. Variația cu temperatura a viscozității emulsiilor cu parafină Cîmpina 50—52%, 2,5% ulei, cantitate constantă de stabilizator (2,5%) și variabilă de emulgator:

1 — 5%; *2* — 4,5%; *3* — 4% emulgator.

joase. În cazul folosirii parafinei de Teleajen (p.t. = 57—58°C), s-au obținut emulsii instabile, ceea ce a împiedicat efectuarea măsurătorilor de viscozitate.

Cînd conținutul în ulei crește (de la 1,2 la 2,5%), viscozitatea emulsiilor cu parafină cu p.t. = 50—52°C crește și ea (de exemplu 25,5 cP față de 18,4 cP la 15°C), pe cînd la emulsiile cu parafina cu p.t. = 52—54°C se obțin uneori practic aceleași valori (19,5 cP), alteori valori mai mari pentru parafina

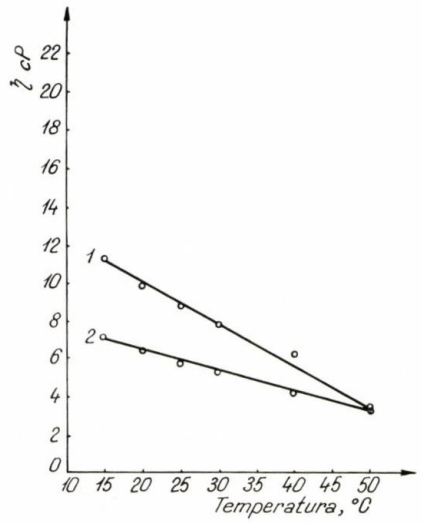


Fig. 4. Variația cu temperatura a viscozității emulsiilor cu diferiți stabilizatori: *1* — alcool octilic 1,26%; *2* — alcool C > 20, 1,26%.

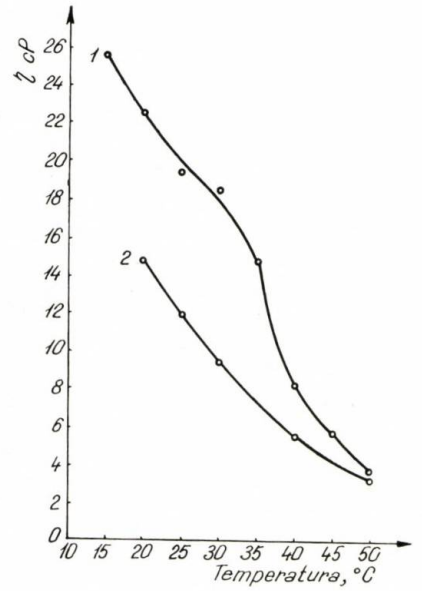


Fig. 5. Variația cu temperatura a viscozității emulsiilor cu diferiți emulgatori: *1* — acizi grași $C_{19} - C_{22}$ 5%; *2* — acizi grași C > 22 5%.

cu conținut mai mare în ulei (16,4 cP față de 12,2 cP la 15°C). Desigur, aici intervin fenomene sinergetice datorită raportului diferit al componenților și concurenței dintre diferitii factori.

Comportarea conductometrică

Din măsurătorile de conductibilitate electrică efectuate asupra celor 37 de emulsii, în funcție de temperatură și de timp, se pot trage următoarele concluzii:

Conductibilitatea electrică scade în funcție de raportul componenților emulsiei. Pentru emulsiile cu 5 și 4,5% emulgator, se obțin valori ale conductibilității aproximativ constante, iar la 4% emulgator conductibilitatea scade brusc la toate temperaturile, indicînd o scădere a stabilității.

Pe măsură ce temperatura crește, conductibilitatea electrică crește și ea, curbele prezentînd schimbări de pantă în jurul temperaturii de 30—40°C, în unele cazuri (fig. 6, curbele *1* și *2*) sau de 50°C, în alte cazuri (fig. 6, curbele *3* și *4*). Ca și în cazul variației viscozității, schimbările de pantă indică modificări în structura emulsiilor.

Menținînd constantă cantitatea de emulgator și variind cantitatea de stabilizator, se obțin practic aceleași valori ale conductibilității electrice la temperaturi joase și unele mici diferențe la temperaturi peste 50°C (fig. 7).

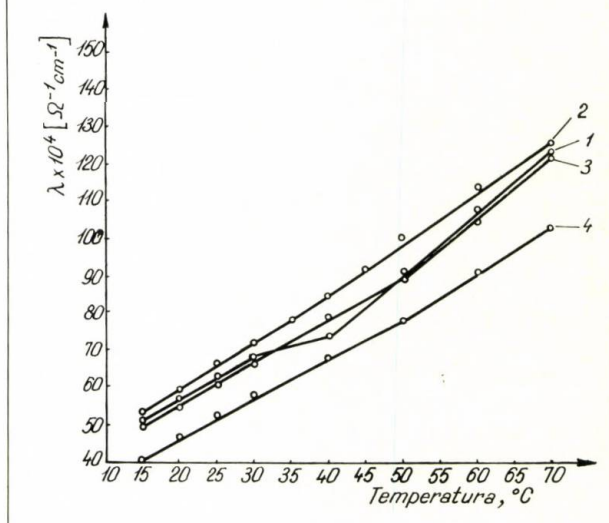


Fig. 6. Variația cu temperatura a conductibilității electrice a emulsiilor cu parafină Cîmpina 52—54°C, 1,40% ulei și cantități variabile de emulgator și stabilizator:

1 — 5,1% emulgator, 1,26% stabilizator; *2* — 5% emulgator, 2,5% stabilizator; *3* — 4,5% emulgator, 2,5% stabilizator; *4* — 4% emulgator, 2,5% stabilizator.

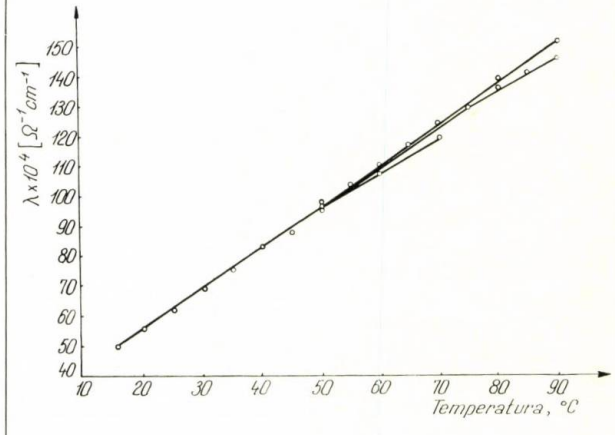


Fig. 7. Variația cu temperatura a conductibilității electrice a emulsiilor cu parafină Cîmpina 50—52°C, 1,24% ulei, cantitate constantă de emulgator (5%) și variabilă de stabilizator:

1 — 2,5%; *2* — 1,26%; *3* — 0,42%.

Examinarea emulsiilor preparate cu stabilizatori diferiți (alcool octilic sau alcool cu C > 20) arată că schimbarea structurii stabilizatorului nu influențează asupra valorii conductibilității electrice. O influență asupra valorii conductibilității electrice o au cantitatea de emulgator și lungimea catenei hidrocarbonate a acestuia, care determină numărul de sarcini electrice din sistem. Emulsiile preparate cu acizi grași cu C>22 prezintă valori ale conductibilității mult mai scăzute decît cele preparate cu acizi grași C_{19}—C_{20}. De exemplu, emulsia cu parafină tip Cîmpina 50—52°C, 2,5% ulei, 5% emulgator acizi grași C > 22 și 2,5% stabilizator alcool cu C > 20 are $\lambda_{25°} = 42{,}4 \cdot 10^4$ ohm^{-1} · cm^{-1}, comparativ cu $\lambda_{25°} = 65{,}5 \cdot 10^4$ pentru emulsia care diferă numai prin emulgatorul folosit (5% acizi grași C_{19}—C_{22}). Lungimea mai mare a catenei hidrocarbonate determină un număr mai mic de sarcini electrice pe particulă și, ca urmare, conductibilitatea electrică este mai mică.

Urmărindu-se stabilirea unei relații între conductibilitatea electrică și diferitele tipuri de parafină, s-a constatat lipsa unor regularități. Astfel, comparînd emulsiile cu parafina tip Cîmpina cu p.t. 50—52 și 52—54°C, se constată că acestea din urmă au o conductibilitate electrică mai mare.

De exemplu, emulsiile cu 5% acizi grași C_{19}—C_{22} și 2,5% alcool octilic au $\lambda_{25°} = 64{,}4 \cdot 10^4$ ohm^{-1}·cm^{-1} în primul caz, comparativ cu $61{,}2 \cdot 10^4$ ohm^{-1}·cm^{-1}, în al doilea caz. Dacă însă se compară valorile conductibilității electrice a emulsiilor ce conțin numai 4% emulgator și aceeași cantitate de stabilizator (2,5%), situația se inversează: emulsiile cu prafină cu p.t = 52—54°C au conductibilitatea electrică mai mică decît cele cu parafină cu p.t. = 50—52°C ($\lambda_{25°} = 51{,}9 \cdot 10^4$ față de $55{,}6 \cdot 10^4$ ohm^{-1}·cm^{-1}). În mod similar se prezintă comportarea conductometrică a emulsiilor care diferă numai prin conținutul de ulei din parafină.

Emulsiile cu parafină de Teleajen (p.t.=57—58°C) spumează și au o conductibilitate electrică mult mai mică decît celelalte emulsii cercetate. La temperatura de 60°C se separă în două faze distincte, conductibilitatea variind continuu în timp.

Stabilitatea în timp și la diluare

Urmărindu-se comportarea în timp a emulsiilor cercetate, s-a constatat că emulsiile cele mai stabile sînt cele care conțin 5% emulgator și 2,5% stabilizator. Menținute la temperatura camerei, ele nu se separă nici după opt luni de la preparare.

Emulsiile care conțin cantități descrescînde de stabilizator (1,26 și 0,42%), după 21 de zile de la preparare se ecremează, dar prin agitare se omogenizează și nu se sparg nici după 6—7 luni de la preparare.

Corelarea acestor observații cu cele obținute prin examinarea comportării emulsiilor la diluare duce la aceeași concluzie, și anume: că emulsiile cele mai stabile sînt cele cu cantitatea maximă de emulgator și de stabilizator. Ele se mențin perfect stabile chiar după 20 de ore de la diluare, atît cu apă distilată, cît și cu apă cu duritate permanentă 11—14 grade germane (menținută la temperatura camerei). În cazul emulsiilor la care s-a menținut constantă cantitatea de emulgator (5%) și s-a scăzut cantitatea de stabilizator (1,26, 0,42%), se observă un început de instabilitate cu apă distilată și fenomene de spargere a emulsiei la diluarea cu apa cu duritatea 11—14 grade. Aici intervine și fenomenul de „aussalzen" datorat prezenței sărurilor din apă.

Cînd se scade cantitatea de emulgator (4,5 și 4%), emulsiile sînt, în general, stabile la diluarea cu apă distilată, dar sînt mai sensibile la diluarea cu apă dură.

Concluzii

În ceea ce privește stabilitatea emulsiilor pe bază de parafină studiul efectuat a dus la următoarele concluzii:

1. Cantitatea optimă de emulgator și de stabilizator necesară asigurării unei bune stabilități a emulsiilor parafinice este de 5% și respectiv, 2,5%. Emulsiile prezintă cele mai mari valori ale viscozității și conductibilității electrice, nu se separă nici după 8 luni de la preparare și sînt stabile cu apa cu duritate de 14 grade germane.

2. Pe măsură ce cantitatea de emulgator și de stabilizator scade, viscozitatea și conductibilitatea electrică scad, indicînd o micșorare a stabilității. Emulsiile suferă în timp fenomenul de ecremare, sînt stabile la diluare cu apă distilată, dar mai puțin stabile la diluare cu apă dură.

3. Acizii grași cu lungimea catenei C_{19}—C_{22} sînt agenți de emulsionare mai eficace decît acizii grași cu C > 22. De asemenea, alcoolul cu C > 20 este un stabilizator mai puțin bun, comparativ cu alcoolul octilic brut, însă suficient pentru a asigura o bună stabilitate în timp a emulsiilor.

4. Nu s-a constatat o influență marcantă a conținutului de ulei și a structurii parafinelor de Cîmpina cu puncte de topire diferite (50—52 și 52—54°C) asupra comportării viscozimetrice și conductometrice a emulsiilor studiate.

Bibliografie

1. Hillyer, H. W. În: J. Am. Chem. Soc. **25**, 1903, p. 524.
2. Marshall, C. R. În: Pharm. J. **28**, 1909, p. 264.
3. Holmes, H. N. și Child, W. C. În: J. Am. Chem. Soc. **42**, 1920, p. 2049.
4. White, M. G. și Marden, J. W. În: J. Phys. Chem. **24**, 1920, p. 617.
5. King, A. În: Trans. Faraday Soc. **34**, 1938, p. 594.
6. Fischer, M. H. și Hooker, M. O. „Fats and fatty degeneration", New-York, 1917, p. 5.
7. Quincke, G. Wild. Ann. **35**, 1888, p. 589, din Clayton W.: „The theory of emulsions and their technical treatment" 6. th ed. London, Churchill J. A. Ltd., 1954, p. 256.
8. Bancroft, W. D. În: J. Phys. Chem. **17**, 1913, p. 501; **19**, 1915, p. 275.
9. Donnan, F. G. și Potts, H. E. În: Kolloid-Z. **7**, 1910, p. 208.
10. Clowes, G. H. A. În: J. Phys. Chem. **20**, 1916, p. 407.
11. Robinson În: Trans. Faraday Soc. **32**, 1936, p. 1424.
12. *** Deutsche Shell Akt. Ges. Ger. 1001797, ian., 1957.
13. Sherman, P. În: J. Phys. Chem. **67**, 1963, p. 2531.
14. Münzel, K. și Zwicky, R. În: Sci. Pharm. **32**, 1964, p. 111.
15. Petrossi, U. În: Chim. Ind. **50**, 1968, p. 1307.
16. Clayton, W. Theory of emulsions and their technical treatment. 6. th ed., London, Churchill J. A. Ltd. 1954, cap. XI, p. 525.
17. Srivastova, S. N . În: Rheol. Acta **2**, 1962, p. 210.

T. D. Ionescu şi Gh. Tudorache

RECUPERAREA AMONIACULUI DIN APELE REZIDUALE PRIN SCHIMB IONIC

De la fabricile de amoniac, de îngrăşăminte amoniacale şi de la alte întreprinderi chimice rezultă ape reziduale care conţin amoniac în cantităţi variabile.

Aceste ape reziduale, înainte de a fi deversate în rîurile colectoare, trebuie supuse unor tratamente preliminare, în vederea îndeplinirii condiţiilor prevăzute de normele în vigoare. Procedeul clasic de epurare a apelor alcaline şi acide se bazează, în general, pe neutralizarea acestora. Acest procedeu prezintă dezavantajul că substanţele conţinute în apele reziduale nu sînt valorificate, iar apa, după ce a fost epurată, nu poate fi recirculată în procesul tehnologic respectiv.

În unele lucrări de specialitate [1—5], se menţionează posibilitatea aplicării schimbului ionic pentru purificarea apelor reziduale cu conţinut de amoniac.

Pentru reţinerea amoniacului din apele reziduale, autorii au studiat două variante ale procedeului prin schimb ionic.

În primul caz, s-a lucrat cu răşini cationice puternic acide şi slab acide, în forma H—R. În acest scop s-au folosit cîte 30 ml cationit în stare gonflată în coloane de sticlă cu înălţimea de 40—50 cm şi cu diametrul de 2,5—3 cm. S-a trecut apa reziduală cu un debit de 5 ml/min, efluenţii fiind prinşi în fracţiuni de cîte 100 ml. În fiecare fracţiune s-a determinat cantitativ amoniacul prin titrare cu HCl 0,1 n, în prezenţa roşului de metil drept indicator. Pînă la un anumit moment, efluentul este perfect neutru. După aceea, conţinutul în amoniac începe să crească treptat, pînă cînd atinge concentraţia afluentului. Amoniacul din apa reziduală este reţinut pe răşină cationică, în forma H—R, pînă la salt, conform reacţiei:

$$HR + NH_4OH = NH_4R + H_2O \qquad (1)$$

După saturarea cu NH_4^+, s-a făcut regenerarea răşinilor respective cu soluţii de 10—15% acid azotic sau sulfuric, la debitul de 3 ml/min.

În fracţiuni de cîte 25 ml efluent, s-a determinat conţinutul de amoniac.

Regenerarea răşinilor saturate cu amoniac, decurge după reacţiile:

$$NH_4R + HNO_3 = HR + NH_4NO_3 \qquad (2)$$

$$2\ NH_4R + H_2SO_4 = 2\ HR + (NH_4)_2SO_4 \qquad (3)$$

Au fost experimentate următoarele răşini cationice: Dowex 50 × 10, Allasion CS, Vionit CS_2, Zerolite 225, Relite CC, Kastel C_{100}, Zerolite 226, Vionit CC. Pe baza rezultatelor obţinute în fază de laborator s-au făcut încercări într-o instlaţie-pilot, folosindu-se în acest scop o coloană cu 50 kg răşină cationică (Zerolite 225). În cazul epurării şi al valorificării unei ape reziduale amoniacale, s-au obţinut datele din tabela 1.

Prin coloana cu răşină cationică, s-a trecut apă amoniacală cu concentraţii variate, obţinîndu-se ca efluent apă foarte pură. În timp de 3 ore, răşina cationică a reţinut tot amoniacul din apa reziduală care a traversat coloana. Răşina saturată cu amoniac a fost regenerată cu soluţie de acid azotic 10%, obţinută dintr-o apă reziduală acidă, la care s-a adăugat cantitatea necesară de acid azotic, pentru a avea concentraţia de 10%. Rezultatele de la regenerare sînt prezentate în tabela 2.

Răşina a fost regenerată în 20 min, obţinîndu-se o soluţie de azotat de amoniu de circa 9%. În general, efluenţii de la regenerare au o concentraţie în sarea de amoniu apropiată de cea a soluţiei acide folosite

Tabela 1

Timp, h	Debitul afluentului, l/h	Concentraţia în NH_3 a afluentului, mg/l	Concentraţia în NH_3 a efluentului, mg/l
8	1500	160	0
8^{15}	1500	250	0
8^{30}	1500	340	0
8^{45}	1500	1030	0
9	1500	540	0
9^{15}	1500	370	0
9^{30}	1500	310	0
9^{45}	1500	290	0
10	1500	250	0
10^{15}	1500	230	0
10^{30}	1500	340	0
10^{45}	1500	570	0
11	1500	570	0
11^{15}	1500	570	468

Tabela 2

Timp, h	Debitul la regenerare, l/h	Concentraţia efluentului în NH_4NO_3, %
12^{00}	100	6,90
12^{15}	100	10,75
12^{20}	100	10,35
12^{25}	100	2,10

pentru regenerare. Nu este indicat să se utilizeze soluții de acid azotic cu concentrația mai mare de 15—20%.

A doua variantă studiată a fost aceea bazată pe reținerea amoniacului pe rășini saturate cu metale grele, care formează cu amoniacul complecși de tip aminic. S-au făcut încercări cu rășinile puternic acide Kastel C_{300}, Vionit CS_2 și cu rășinile slab acide Vionit CC, Kastel C_{100} și Zerolite 226. Rășinile puternic acide au fost aduse în forma H—R, prin tratare cu HCl 5%, apoi au fost spălate cu apă distilată pînă la neutru și saturate cu un metal greu, prin tratare cu soluție 0,1 n MCl_2 ($M = Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$).

Rășinile slab acide au fost trecute mai întîi în forma Na—R, prin tratare cu soluție 0,1n de NaOH și după aceea în forma MR_2, procedîndu-se ca și în cazul rășinilor puternic acide.

Trecerea rășinilor cationice puternic acide din forma H—R și a celor slab acide din forma Na—R, în forma MR_2, decurge după reacțiile:

$$2\ HR + MCl_2 = MR_2 + 2HCl \quad (4)$$

$$2\ NaR + MCl_2 = MR_2 + 2NaCl \quad (5)$$

$M = Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$

Prin coloanele încărcate cu rășinile cationice, saturate cu unul dintre metalele grele indicate, s-a trecut apă amoniacală cu un conținut de 0,085% NH_3, cu un debit de 5 ml/min, efluenții fiind prinși în fracțiuni de 100 ml.

La apariția amoniacului în efluent s-a întrerupt alimentarea coloanelor cu apă reziduală.

Pe rășinile cationice saturate cu metale grele, amoniacul se reține după reacția:

$$MR_2 + mNH_4OH = R_2M(NH_3)_m + mH_2O \quad (6)$$

Rășinile cationice puternic acide nu au dat rezultate satisfăcătoare, spre deosebire de rășinile carboxilice.

Rezultatele obținute cu rășinile slab acide sînt prezentate în tabelele 3—6.

Tabela 3

REȚINEREA AMONIACULUI PE RĂȘINI SLAB ACIDE SATURATE CU CUPRU (CuR_2)

Denumirea rășinii	NH_3 reținut/30 ml rășină, mg	Capacitatea utilă de schimb, mechiv./ml rășină
Vionit CC	1458	2,86
Kastel C_{100}	1539	3,01
Zerolite 226	1573	3,08

Tabela 4

REȚINEREA AMONIACULUI PE RĂȘINI SLAB ACIDE SATURATE CU CADMIU (CdR_2)

Denumirea rășinii	NH_3 reținut/30 ml rășină, mg	Capacitatea utilă de schimb, mechiv./ml rășină
Vionit CC	1070	2,11
Kastel C_{100}	869	1,70
Zerolite 226	985	1,87

Tabela 5

REȚINEREA AMONIACULUI PE RĂȘINI SLAB ACIDE SATURATE CU ZINC (ZnR_2)

Denumirea rășinii	NH_3 reținut/30 ml rășină, mg	Capacitatea utilă de schimb, mechiv./ml rășină
Vionit CC	1134	2,22
Kastel C_{100}	810	1,58
Zerolite 226	972	1,90

Tabela 6

REȚINEREA AMONIACULUI PE RĂȘINI SLAB ACIDE SATURATE CU NICHEL (NiR_2)

Denumirea rășinii	NH_3 reținut/30 ml rășină, mg	Capacitatea utilă de schimb, mechiv./ml rășină
Vionit CC	1145	2,71
Kastel C_{100}	935	1,82
Zerolite 226	987	1,86

Îndepărtarea amoniacului, după saturarea rășinilor, se poate realiza prin tratarea cu apă fierbinte, cu o temperatură de peste 70°C, sau cu ajutorul vaporilor de apă, cînd complexul amoniac-metal se descompune conform reacției:

$$R_2M(NH_3)_m + nH_2O = R_2M(NH_3)_{m-n} + nNH_4OH \quad (7)$$

Pe această cale amoniacul se recuperează sub formă de soluții pure de hidroxid de amoniu; rășina, rămînînd saturată cu metalul greu, poate fi folosită în mai multe cicluri saturare-regenerare.

Rezultatele obținute la îndepărtarea amoniacului reținut pe rășinile carboxilice saturate cu cupru și zinc, cu ajutorul vaporilor de apă, sînt prezentate în tabelele 7 și 8.

Tabela 7

ÎNDEPĂRTAREA AMONIACULUI REȚINUT PE RĂȘINILE SLAB ACIDE SATURATE CU CUPRU, CU AJUTORUL VAPORILOR DE APĂ

Denumirea rășinii	NH_3 reținut/30 ml rășină, mg	NH_3 îndepărtat, mg	Gradul de regenerare, %
Vionit CC	1458	1230	83,21
Kastel C_{100}	1539	1347	87,52
Zerolite 226	1573	1456	92,56

Tabela 8

ÎNDEPĂRTAREA AMONIACULUI REȚINUT PE RĂȘINI SLAB ACIDE SATURATE CU ZINC, CU AJUTORUL VAPORILOR DE APĂ

Denumirea rășinii	NH_3 reținut/30 ml rășină, mg	NH_3 îndepărtat, mg	Gradul de regenerare, %
Vionit CC	1134	1019	89,96
Kastel C_{100}	810	765	94,44
Zerolite 226	972	850	87,45

Rezultatele redate în tabele arată faptul că amoniacul poate fi îndepărtat din rășinile cationice cu ajutorul vaporilor de apă, realizîndu-se grade de regenerare de peste 90%.

Concluzii

1. Prin schimb ionic, se poate reține amoniacul în totalitate din apele reziduale.

2. Amoniacul reținut pe rășinile cationice poate fi recuperat, fie sub formă de soluții de săruri de amoniu, fie sub formă de hidroxid de amoniu.

3. Aplicîndu-se procedeul prin schimb ionic, este posibil să se valorifice atît amoniacul, cît și apa reziduală, sub formă de apă pură, care poate fi recirculată în fabricație.

Bibliografie

1. Atroşcenko, V. I. În: Him. prom. 7, 1960, p. 551.
2. Kubreaşova, R. I. şi Haralampovici, G. D. În: J. prikl. himii, XLII, nr. 4, 1969, p. 823.
3. * * * Brevet francez 1453722, 1966.
4. * * * Brevet japonez 14711, 1967.
5. Kubreaşova, R. I. şi Haralampovici, G. D. În: J. prikl. himii, XLII, nr. 10, 1969, p. 2 283.

◇ ◇ ◇

CRONICĂ

Între 3 și 11 mai a.c. s-au desfășurat la Praga lucrările Simpozionului Comisiei economice pentru Europa asupra problemelor privind mediul înconjurător (environment), în cadrul cărora a avut loc un schimb de vederi între specialiștii din 22 de țări membre ale CEE asupra problemelor privind mediul înconjurător în Europa.

În timpul lucrărilor, la care au participat peste 250 de delegați, din care reprezentanți ai unor institute de cercetări și a unor organizații internaționale, a fost trecută în revistă situația actuală a mediului înconjurător în Europa și au fost examinate măsurile de remediere, precum și posibilitățile de a aplica aceste măsuri pe plan național și internațional.

S-a studiat afectarea mediului înconjurător produsă de producția de energie, industria siderurgică, industria chimică și petrochimică, industria construcțiilor și transportului, tratarea deșeurilor menajere, agricultura și silvicultura.

Regiunile poluate asupra cărora s-a insistat au fost: mediu lurban, cursurile de apă internaționale, zonele industriale, regiunile turistice, monumentele istorice.

În timpul simpozionului s-au studiat, de asemenea, cele mai potrivite măsuri pentru cooperarea internațională, insistîndu-se asupra schimbului de informație.

Concluziile simpozionului vor constitui un punct de plecare pentru propunerile pe care CEE le va face în Conferința de la Stockolm asupra mediului înconjurător care va avea loc în iunie 1972.

★ ★ ★

În zilele de 10 și 11 noiembrie a.c. va avea loc la Praga al doilea simpozion internațional cu tema „Modelarea influenței climei asupra instalațiilor electrotehnice și asupra mașinilor".

În cadrul acestui simpozion care se va desfășura în castelul istoric al Academiei cehoslovace de științe de la Liblice lîngă Praga, se vor discuta următoarele probleme:

— metode de analiză a datelor climatice și a rezultatelor încercărilor în natură;
— determinarea factorilor climatici determinanți și a combinațiilor acestora;
— principiul modelării (principiile metodei și instalației);
— probleme ale efectuării încercărilor climatice accelerate;
— metodica determinării relațiilor între comportarea evoluției poluării atmosferice, naturale sau la scara modelului (de exemplu, accelerate);
— metodica prevederii influențelor climatice asupra duratei de viață și a siguranței în funcționare ale mașinilor și instalațiilor electrice;
— probleme ale clasificării solicitărilor datorite climei și ale tipizării (standardizării) încercărilor pe model și accelerate;
— metode de analiză ale solicitărilor complexe ale climei și în exploatare ale materialelor (produselor și posibilități ale modelării solicitărilor combinate datorite climei și exploatării);
— probleme ale efectuării probelor accelerate de durate în exploatare ale elementelor funcționale electrice;
— *diagnoza* cu ajutorul metodelor de analiză structurală a deteriorării mașinilor și instalațiilor electrice.

L. Filipescu

CONTRIBUȚII LA STUDIUL SISTEMULUI:

$K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - H^+ - PO_4^{---} - Cl^- - H_2O$

Fosfatul monopotasic poate fi obținut din clorură de potasiu, conform reacției:

$$KCl + H_3PO_4 \rightleftarrows KH_2PO_4 + HCl \quad (1)$$

Procedeele propuse pentru realizarea practică a reacției (1) se deosebesc între ele prin modul în care se rezolvă problema eliminării acidului clorhidric din mediul de reacție [1—3]. Unul dintre aceste procedee propune utilizarea aminelor alifatice ca transportori de anioni [4, 5], după reacția:

$$KCl + H_3PO_4 + RNH_2 + nH_2O \rightleftarrows KH_2PO_4 + RNH_3Cl + nH_2O \quad (2)$$

Neutralizarea acidului clorhidric determină creșterea gradului de transformare a clorurii de potasiu, echilibrul fiind puternic deplasat spre dreapta. În același timp, clorura de alchilamoniu micșorează solubilitatea fosfatului monopotasic, favorizînd în acest fel obținerea unor randamente mari de cristalizare.

Eficiența procesului depinde și de randamentul cu care este recuperată amina din clorura sa. Se pare că, din acest punct de vedere, rezultate bune se pot obține folosindu-se trietilamina [6].

Condițiile în care trebuie condus procesul, în vederea obținerii fosfaților de potasiu cu randamente ridicate, pot fi precizate în urma studiului solubilității în sistemul:

$$K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - H^+ - PO_4^{---} - Cl^- - H_2O,$$

rezultat în urma reacției:

$$KCl + H_3PO_4 + (C_2H_5)_3N \rightleftarrows KH_2PO_4 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl \quad (3)$$

Izoterma sistemului cu cinci componenți: $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - H^+ - PO_4^{---} - H_2O$ este o prismă triunghiulară dreaptă (fig. 1). În acest sistem, muchiile prismei reprezintă nouă sisteme ternare, iar fețele ei cinci sisteme cuaternare. În interiorul prismei mai sînt posibile două sisteme pseudocuaternare: $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - H_2PO_4^- - Cl^- - H_2O$ și $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - HPO_4^{--} - Cl^- - H_2O$, reprezentate prin planurile I și II (fig. 1).

Avîndu-se în vedere că se urmărește numai stabilirea condițiilor în care se obține fosfatul monopotasic cu randamente ridicate, studiul sistemului cu cinci componenți s-a limitat la partea cuprinsă între planul I și suprafețele $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl - HCl - KCl$, $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl - (C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4 - H_3PO_4 - HCl$ și $KCl - KH_2PO_4 - H_3PO_4 - HCl$.

În această lucrare au fost determinate curbele de solubilitate în sistemul pseudocuaternar* $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - H_2PO_4^- - Cl^- - H_2O$, reprezentat de planul I (fig. 1) și cele patru sisteme ternare adiacente:

$$KH_2PO_4 - KCl - H_2O \quad (I)$$

$$KCl - (C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O \quad (II)$$

$$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl - (C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4 - H_2O \quad (III)$$

$$(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4 - KH_2PO_4 - H_2O \quad (IV)$$

Diagrama de echilibru al sistemului a fost reprezentată prin proiecția ortogonală a planului I pe fața posterioară a prismei (planul III, fig. 1 și 2).

Au fost trasate diagramele de echilibru la 20, 40, 60 și 80°C.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Pentru efectuarea determinărilor, reactivii KCl și KH_2PO_4 au fost purificați prin triplă recristalizare.

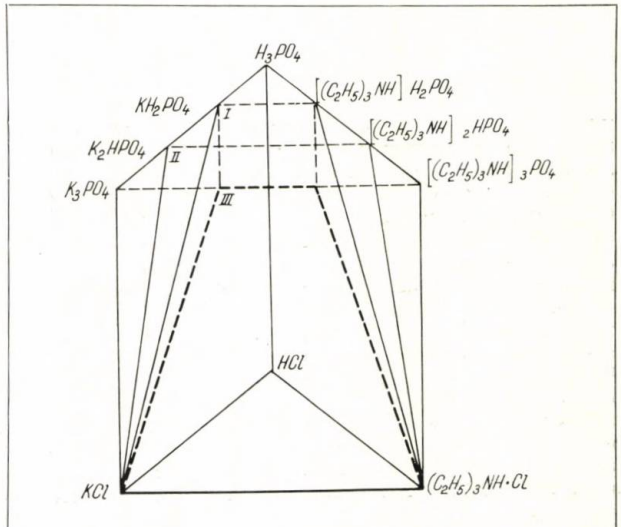


Fig. 1. Diagrama tridimensională a sistemului cu cinci componenți: $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - H^+ - PO_4^{3-} - Cl^- - H_2O$.

* Aplicarea legii fazelor la sisteme reciproce de săruri de reprezentarea grafică a sistemelor cuaternare au fost tratate și Le Châtelier [7] și Jänacke [8].

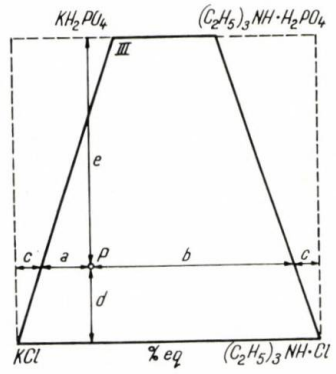


Fig. 2. Diagrama de solubilitate a sistemului pseudo-cuaternar:
$K^+—(C_2H_5)_3NH^+—H_2PO_4^-—Cl^-—H_2O$.

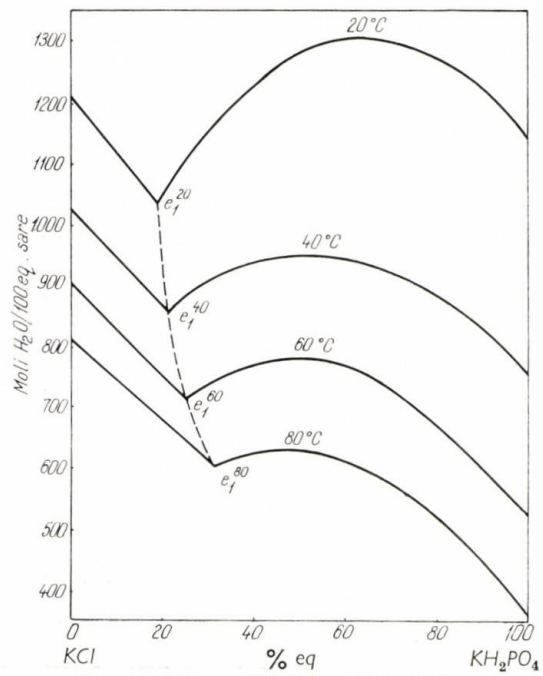


Fig. 3. Sistemul KH_2PO_4—KCl—H_2O.

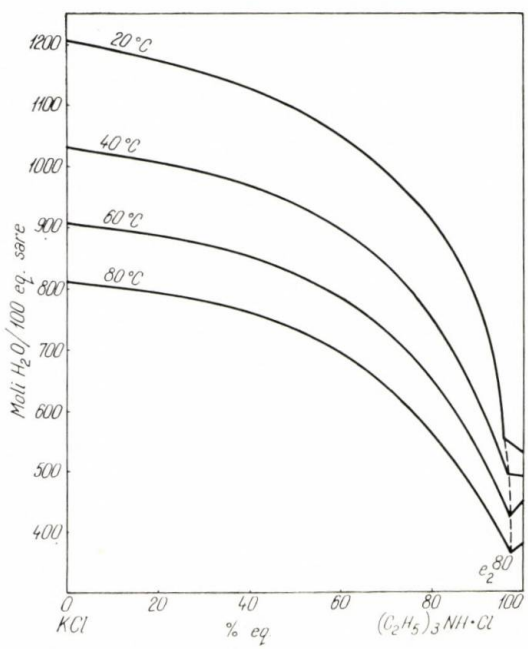


Fig. 4. Sistemul KCl—$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$—H_2O.

Clorura de trietilamoniu a fost preparată după metoda cunoscută în literatură [9], trecînd un curent de HCl gazos prin soluția de trietilamină în acetonă, urmată de uscarea precipitatului la 100°C. Fosfatul biacid de trietilamoniu a fost preparat prin neutralizarea acidului fosforic 89% cu trietilamină, pînă la obținerea unui produs cu raportul molar $(C_2H_5)_3N/P_2O_5$ egal cu 1/2. După cristalizare, produsul nu a fost uscat, și s-a utilizat sub această formă*.

Determinările au fost efectuate în vase termostatate. Precizia de măsurare a temperaturii a fost de $\pm$ 0,05°C la 20 și 40°C și $\mp$ 0,1°C la 60 și 80°C. Probele au fost agitate timp de cinci ore cu un curent continuu de gaz inert. Faza lichidă a fost separată prin filtrarea ei pe frita G 3, cu care a fost prevăzut vasul de lucru.

Componenții sistemului au fost analizați astfel: ionul $(C_2H_5)_3NH^+$ prin metoda K j e i d a h l [10], ionul K^+ prin metoda flamfotometrică [11], ionul $H_2PO_4^-$ prin metoda acidimetrică, utilizîndu-se drept indicator timolftaleina** [12], iar ionul Cl^- prin metoda mercurimetrică [12].

Compoziția soluțiilor a fost exprimată în *eq*/100 g apă sau % *eq* anioni + *eq* cationi și moli apă/100 *eq* sare (numărul apei M).

REZULTATELE OBȚINUTE

1. **Sistemul KH_2PO_4 — KCl — H_2O.** Valorile obținute (tabela 1 și fig. 3) concordă relativ bine cu cele date de alți autori, atît pentru sistemul ternar [13, 14], cît și pentru sistemele binare KCl — H_2O [15—19] și KH_2PO_4 — H_2O [20, 21]. Solubilitatea ambelor săruri crește o dată cu creșterea temperaturii. Punctele eutonice (e_1) păstrează această caracteristică. De-a lungul liniei e_1^{20} — e_1^{80} se constată o îmbogățire a soluțiilor eutonice în ioni PO_4^{3-}, ceea ce concordă cu modul în care variază solubilitatea în funcție de temperatură, în sistemele binare KCl — H_2O și KH_2PO_4 — H_2O.

2. **Sistemul KCl — $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ — H_2O.** Solubilitatea clorurii de trietilamoniu este mult mai mare decît cea a clorurii de potasiu, indiferent de temperatura considerată, fapt ce se răsfrînge, evident, asupra poziției punctelor eutonice (e_2), în diagrama sistemului ternar (tabela 2 și fig. 4). Soluțiile eutonice conțin cantități mici de ioni K^+, iar ridicarea temperaturii determină îmbogățirea lor în ioni $(C_2H_5)_3NH^+$ (linia e_2^{20} — e_2^{80}). De asemenea, se constată că alura curbelor de saturare cu KCl nu este aceeași pentru toate temperaturile.

3. **Sistemul $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ — $(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$ — H_2O.** Între solubilitatea fosfatului biacid de trietilamoniu și a clorurii de trietilamoniu există o diferență mult mai mare decît diferența dintre solubilitățile clorurii de trietilamoniu și clorurii de potasiu (tabela 3 și fig. 4). Ca urmare, în soluțiile eutonice (e_3)

* Fosfatul biacid de trietilamoniu nu a putut fi obținut prin precipitare în mediu anhidru.

** Clorura de trietilamoniu deranjează determinarea acidimetrică a ionului $H_2PO_4^-$. Erorile de analiză au fost evitate prin etalonarea consumului de reactiv în funcție de concentrația ionului $(C_2H_5)_3NH^+$ și prin diluarea probelor cu un volum fix de apă.

Tabela 1

Nr. probei	t, °C	Compoziția soluției, eq/100 g apă		M, moli apă / 100 eq sare	d, g/cm³	Faza solidă
		Cl^-	PO_4^{3-}			
110.1	20	*0,4591	0,0000	1210,0	1,175	KCl
111	20	0,4526	0,0301	1149,6	—	KCl
112	20	0,4443	0,0691	1082,0	—	KCl
e_1^{20}	20	0,4358	0,1009	1035,1	1,170	$KCl+KH_2PO_4$
113	20	0,4256	0,1387	1106,6	—	KH_2PO_4
114	20	0,2789	0,1753	1223,1	—	KH_2PO_4
115	20	0,2021	0,2275	1293,2	—	KH_2PO_4
116	20	0,1472	0,2774	1308,3	—	KH_2PO_4
117	20	0,0898	0,3443	1278,3	—	KH_2PO_4
118	20	0,0380	0,4186	1216,6	—	KH_2PO_4
110.2	20	0,0000	**0,4855	1144,2	1,131	KH_2PO_4
120.1	40	*0,5399	0,0000	1028,9	1,187	KCl
121	40	0,5366	0,0214	994,5	—	KCl
122	40	0 5223	0,0872	911,4	—	KCl
e_1^{40}	40	0,5126	0,1370	855,3	1,185	$KCl+KH_2PO_4$
123	40	0,3757	0,2197	933,0	—	KH_2PO_4
124	40	0,2701	0,3131	952,6	—	KH_2PO_4
125	40	0,1644	0,4438	913,3	—	KH_2PO_4
126	40	0,0655	0,6008	833,2	—	KH_2PO_4
120.2	40	0,0000	**0,7348	756,1	1,181	KH_2PO_4
130.1	60	*0,6151	0,0000	903,1	1,201	KCl
131	60	0,6059	0,0643	828,9	—	KCl
132	60	0,5908	0,1539	746,0	—	KCl
e_1^{60}	60	0,5832	0,1931	715,6	1,204	$KCl+KH_2PO_4$
133	60	0,4695	0,2604	761,1	—	KH_2PO_4
134	60	0,3342	0,3771	781,0	—	KH_2PO_4
135	60	0,2388	0,5116	740,3	—	KH_2PO_4
136	60	0,1424	0,7121	650,1	—	KH_2PO_4
130.2	60	0,0000	**1,0554	526,4	1,240	KH_2PO_4
140.1	80	*0,6836	0,0000	812,6	1,214	KCl
141	80	0,6731	0,0888	729,1	—	KCl
142	80	0,6553	0,1970	652,6	—	KCl
e_1^{80}	80	0,6370	0,2870	601,2	1,230	$KCl+KH_2PO_4$
143	80	0,4604	0,4256	627,0	—	KH_2PO_4
144	80	0,3327	0,6005	595,3	—	KH_2PO_4
145	80	0,1871	0,9132	504,9	—	KH_2PO_4
146	80	0,0832	1,2355	421,3	—	KH_2PO_4
140.2	80	0,0000	**1,5162	366,4	1,309	KH_2PO_4

* Sistemul $KCl—H_2O$.
** Sistemul $KH_2PO_4—H_2O$.

$$eq\ K^+ = eq\ Cl^- + 1/3\ eq PO_4^{3-}$$

concentrația ionului Cl^- este de cîteva ori mai mică decît concentrația ionului K^+ în sistemul $KCl—(C_2H_5)_3NH\cdot Cl—H_2O$. Prin ridicarea temperaturii, punctele eutonice se deplasează spre concentrații mai mari ale ionului PO_4^{3-} (linia $e_3^{20}—e_3^{80}$). Curbele de saturație cu $(C_2H_5)_3NH\cdot H_2PO_4$ sînt aproape drepte. La temperatura de 80°C din soluție sînt antrenate cantități apreciabile de amină liberă. Din această cauză, în timpul saturării soluțiilor s-a neutralizat continuu aciditatea liberă. Totuși, această măsură a fost insuficientă, deoarece la concentrații mari în fosfat (în jurul punctului eutonic e_3^{80}) rezultatele obținute nu sînt reproductibile. Curbele de solubilitate la această temperatură au fost trasate cu linie punctată (fig. 4).

4. **Sistemul $(C_2H_5)_3NH\cdot H_2PO_4—KH_2PO_4—H_2O$.** Soluțiile eutonice ($e_4$) (tabela 4 și fig. 6) au un conținut în ioni K^+ mai mare decît soluțiile eutonice (e_2). Această particularitate a sistemului poate fi explicată pe baza diferenței de solubilitate în sistemele $KH_2PO_4—H_2O$ și $KCl—H_2O$, cu toate

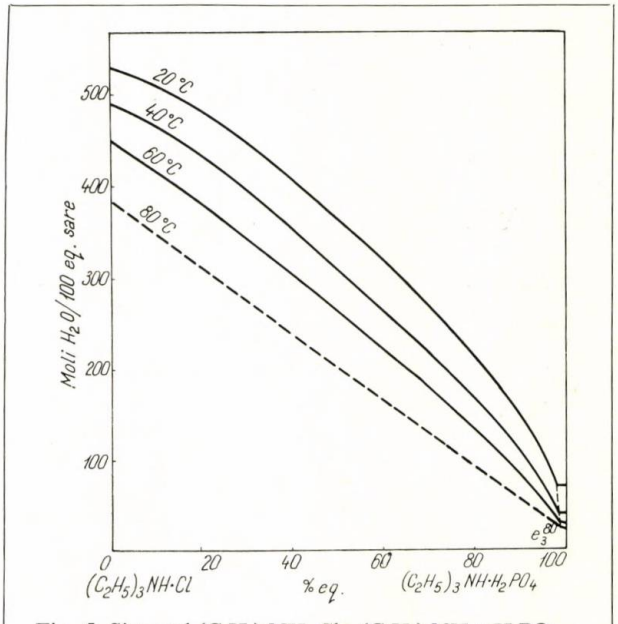


Fig. 5. Sistemul $(C_2H_5)_3NH\cdot Cl—(C_2H_5)_3NH \times H_2PO_4—H_2O$.

Tabela 2

Nr. probei	t, °C	Compoziția soluției, *eq*/100 g apă		M, moli apă / 100 *eq* sare	d, g/cm³	Faza solidă
		K^+	$(C_2H_5)_3NH^+$			
211	20	0,4040	0,0673	1178,3	1,142	KCl
212	20	0,2879	0,2047	1127,8	1,040	KCl
213	20	0,1937	0,3456	1030,1	—	KCl
214	20	0,0960	0,5501	859,8	1,032	KCl
e_2^{20}	20	0,0422	0,9581	558,8	1,022	$KCl+(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
210.3	20	0,0000	*1,0578	529,3	1,013	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
221	40	0,3638	0,2035	979,2	1,107	KCl
222	40	0,2708	0,3323	921,2	1,071	KCl
223	40	0,1484	0,5916	750,7	—	KCl
e_2^{40}	40	0,0428	1,0811	494,3	1,007	$KCl+(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
220.3	40	0,0000	*1,1315	490,7	1,005	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
231	60	0,4833	0,1480	880,0	—	KCl
232	60	0,3372	0,3380	822,8	1,077	KCl
233	60	0,1059	0,9420	530,1	—	KCl
e_2^{60}	60	0,0454	1,2638	424,3	0,996	$KCl+(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
230.3	60	0,0000	*1,2359	449,5	0,995	$(C_2H_5)NH \cdot Cl$
241	80	0,5036	0,2143	773,8	1,134	KCl
242	80	0,4334	0,3027	754,7	1,106	KCl
243	80	0,3578	0,3951	727,9	1,070	KCl
244	80	0,1830	0,8364	545,0	—	KCl
e_2^{80}	80	0,0503	1,4768	363,8	0,997	$KCl+(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
240.3	80	0,0000	*1,4480	383,6	0,990	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$

* Sistemul $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl—H_2O$.

$eq\ Cl = eqK^+ + eq\ (C_2H_5)_3NH^+$.

Tabela 3

Nr. probei	t, °C	Compoziția soluției, *eq*/100 g apă		M moli apă / 100 *eq* sare	d, g/cm³	Faza solidă
		Cl^+	PO_4^{3-}			
311	20	0,8220	0,4943	422,0	—	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
312	20	0,7776	0,7417	365,6	1,054	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
313	20	0,7199	0,9882	325,2	1,066	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
314	20	0,2956	4,8553	107,8	1,170	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
315	20	0,2120	5,1385	103,8	—	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
e_3^{20}	20	0,1856	7,3935	73,3	1,186	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl+$ $(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$
310.4	20	0,0000	*7,7051	72,1	1,190	$(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$
321	40	1,0329	0,2143	445,5	1,007	$(C_2H_5)_3 \cdot NH \cdot Cl$
322	40	0,8598	1,1629	274,6	1,057	$(C_2H_5)_3 \cdot NH \cdot Cl$
323	40	0,6761	2,3478	183,4	1,097	$(C_2H_5)_3 \cdot NH \cdot Cl$
e_3^{40}	40	0,2286	12,8618	42,4	1,198	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl+$ $(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$
320.4	40	0,0000	*13,4816	40,1	1,199	$(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$
331	60	1,1825	0,1833	406,6	0,997	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
332	60	1,1554	0,4847	338,7	1,013	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
333	60	1,0317	1,0456	267,4	1,038	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
334	60	0,9944	1,4039	231,6	1,099	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
335	60	0,9152	3,2696	136,0	1,100	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
e_3^{60}	60	0,2882	16,6743	32,7	1,210	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl+$ $(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$
330.4	60	0,0000	*19,6762	29,0	1,212	$(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$
341	80	1,4316	0,2297	334,4	0,991	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
342	80	1,4070	0,4767	294,9	0,994	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
343	80	1,2122	3,4219	119,7	1,076	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
340.4	80	0,0000	*25,2857	21,9	1,214	$(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$

* Sistemul $(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4—H_2O$.

$eq\ (C_2H_5)_3\ NH^+ = eq\ Cl^- + 1/3\ eq\ PO_4^{3-}$.

Tabela 4

Nr. probei	t, °C	Compoziția soluției, *eq.* sare/100 g apă		M, moli apă / 100 *eq.* sare	d, g/cm³	Faza solidă
		K^+	$(C_2H_5)_3NH^+$			
411	20	0,1124	0,0417	1201,1	—	KH_2PO_4
412	20	0,0765	0,0896	1113,9	—	KH_2PO_4
413	20	0,0602	0,1839	758,0	—	KH_2PO_4
414	20	0,0664	0,3391	456,6	1,118	KH_2PO_4
415	20	0,0798	0,5540	292,1	1,144	KH_2PO_4
e_4^{20}	20	0,3719	3,4538	48,4	1,205	$KH_2PO_4+(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$
421	40	0,1623	0,0746	781,1	—	KH_2PO_4
422	40	0,1045	0,2427	533,3	—	KH_2PO_4
423	40	0,1026	0,3534	406,0	—	KH_2PO_4
424	40	0,1096	0,4039	360,6	1,131	KH_2PO_4
e_4^{40}	40	0,6778	4,6127	35,0	1,229	KH_2PO_4+ $(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$
431	60	0,2559	0,0762	557,5	1,181	KH_2PO_4
432	60	0,2415	0,0894	559,5	—	KH_2PO_4
433	60	0,1800	0,2251	457,0	1,138	KH_2PO_4
434	60	0,2434	1,1271	135,1	—	KH_2PO_4
e_4^{60}	60	0,9418	5,6949	27,9	—	KH_2PO_4+ $(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$
441	80	0,3778	0,0963	390,5	1,221	KH_2PO_4
442	80	0,3361	0,1694	366,3	1,197	KH_2PO_4
443	80	0,2459	0,5914	221,2	—	KH_2PO_4

$eq\ PO_4^{3-} = 3\,(eq\ K^+ + eq\ (C_2H_5)_3NH^+)$.

Tabela 5

Nr. probei	t, °C	Compoziția ionică a sării dizolvate, %			M, moli apă / 100 *eq* sare	d, g/cm³	Faza solidă
		K^+	$(C_2H_5)_3NH^+$	PO_4^{3-}			
E_1^{20}	20	3,20	32,18	96,93	80,3	1,145	$KH_2PO_4+(C_2H_5)_3NH \cdot Cl+$ $+(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$
E_1^{40}	40	3,47	31,85	97,12	53,0	1,148	$KH_2PO_4+(C_2H_5)_3NH \cdot Cl+$ $+(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$
E_1^{60}	60	3,62	31,60	97,17	40,9	1,150	$KH_2PO_4+(C_2H_5)_3NH \cdot Cl+$ $+(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$

că aceeași ipoteză nu este valabilă și în sistemul $(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4 - (C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O$. La ridicarea temperaturii, punctele eutonice se deplasează spre concentrații mai mari ale ionului K^+, adică soluțiile se îmbogățesc în sarea mai puțin solubilă (linia $e_4^{20} - e_4^{80}$).La celelalte sisteme, deplasarea punctelor eutonice are loc în sensul concentrării lor în sarea cu solubilitatea mai mare (fig. 3—5). Observația privind reproductibilitatea rezultatelor la temperatura de 80°C rămîne valabilă și în cazul acestui sistem.

5. **Sistemul $K^+—(C_2H_5)_3NH^+—H_2PO_4^-—Cl—H_2O$.** Sistemele reciproce de săruri (sistemele cuaternare) au două puncte caracteristice E_1 și E_2 (punctele în care sistemul este univariant), în care soluția se află în echilibru cu trei faze solide [7, 8]. Poziția punctelor E_1 și E_2, în care sistemul pseudocuaternar cercetat este univariant, a fost stabilită pe baza studiului solubilității în sistemele: $KH_2PO_4 - (C_2H_5)_3NH \cdot Cl - (C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4 - H_2O$ (E_1) și $KH_2PO_4 - KCl - (C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O$ (E_2), sărurile indicate reprezentînd fazele solide în echilibru cu soluțiile eutonice E_1 (tabela 5) și E_2 (tabela 6). Suplimentar a fost studiată curba de saturație cu $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ în sistemul $KH_2PO_4—KCl—(C_2H_5)_3NH \cdot Cl—H_2O$ (tabela 6).

În figurile 7, 8, 9, 10 au fost reprezentate diagramele de echilibru* în sistemul pseudocuaternar

* Poziția punctului figurativ P al unei soluții aparținînd sistemului pseudocuaternar (cunoscînd compoziția ionică a sării dizolvate) a fost fixată după modul indicat în figura 2, știind că: $\%\ eq\ (C_2H_5)_3NH^+ + \%\ eq\ K^+ + \%\ eq\ H^+ = a + b + c = 100$ și că $\%\ eq\ PO_4^{3-} + \%\ eq\ Cl^- = d + e = 100$. Solubilitatea este dată de numărul apei M (moli apă/100 *eq* sare) atribuit punctului considerat (tabelele 1—6).

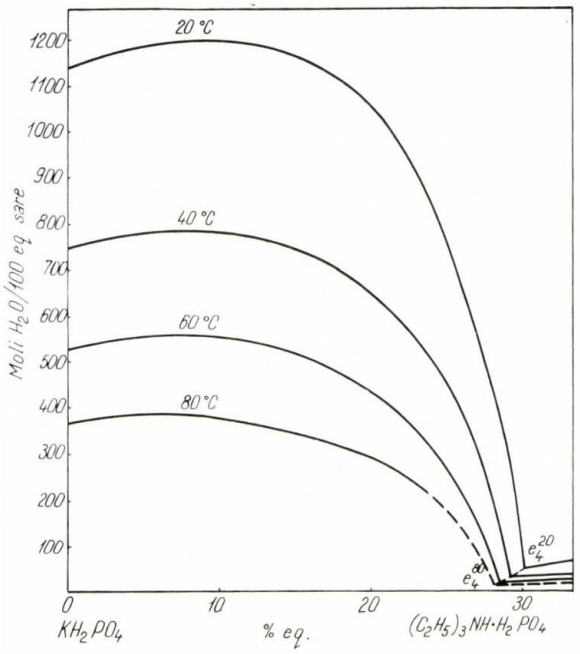


Fig. 6. Sistemul $(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$—$KH_2PO_3$—$H_2O$.

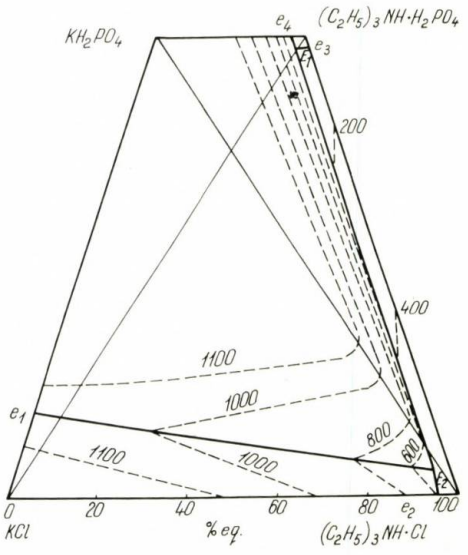


Fig. 7. Sistemul K^+—$(C_2H_5)_3NH^+$—$H_2PO_4^-$—Cl^-—H_2O la 20°C.

$K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - H_2PO_4^- - Cl^- - H_2O$, la temperaturile de 20, 40, 60 și, respectiv, 80°C.

Pentru trasarea izohidrelor sistemului a fost necesară determinarea suplimentară a curbelor de saturație cu $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ în sistemul KH_2PO_4 — $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ — H_2O (tabela 7 și fig. 11).

Tabela 6

Nr. probei	t, °C	Compoziția ionică a sării dizolvate, %			M, $\frac{\text{moli apă}}{100\ eq\ \text{sare}}$	d, g/cm³	Faza solidă
		K^+	$(C_2H_5)_3NH^+$	PO_4^{3-}			
611	20	77,84	11,06	16,65	1022,2	—	$KCl + KH_2PO_4$
612	20	61,85	28,61	14,31	996,7	1,148	$KCl + KH_2PO_4$
613	20	49,75	41,53	13,08	967,5	—	$KCl + KH_2PO_4$
614	20	29,32	64,20	9,72	876,0	—	$KCl + KH_2PO_4$
615	20	14,70	80,34	7,44	720,2	—	$KCl + KH_2PO_4$
E_2^{20}	20	3,77	92,29	5,91	511,6	1,018	$KCl + KH_2PO_4 +$ $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
621	40	73,89	14,03	18,12	842,5	—	$KCl + KH_2PO_4$
622	40	59,40	30,00	15,90	818,2	1,167	$KCl + KH_2PO_4$
623	40	29,49	63,11	11,10	717,9	—	$KCl + KH_2PO_4$
E_2^{40}	40	3,78	91,74	6,72	437,5	1,010	$KCl + KH_2PO_4 +$ $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
631	60	66,73	20,23	19,56	711,5	—	$KCl + KH_2PO_4$
632	60	54,25	34,15	17,40	703,6	1,138	$KCl + KH_2PO_4$
633	60	4,93	90,19	7,32	424,6	1,001	$KCl + KH_2PO_4$
E_2^{60}	60	3,81	91,37	7,23	374,9	0,995	$KCl + KH_2PO_4 +$ $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
641	80	73,78	7,76	27,69	598,3	—	$KCl + KH_2PO_4$
642	80	40,54	47,40	18,09	586,1	—	$KCl + KH_2PO_4$
643	80	13,26	80,00	10,11	486,0	—	$KCl + KH_2PO_4$
E_2^{80}	80	3,77	91,15	7,62	315,3	0,990	$KCl + KH_2PO_4 +$ $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$

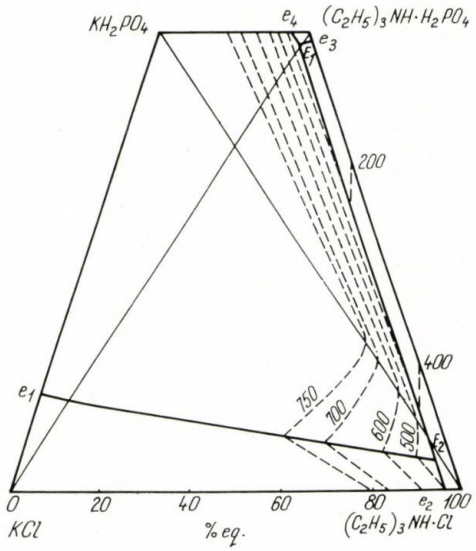


Fig. 8. Sistemul K^+—$(C_2H_5)_3NH^+$—$H_2PO_4^-$—Cl^-—H_2O la 40°C.

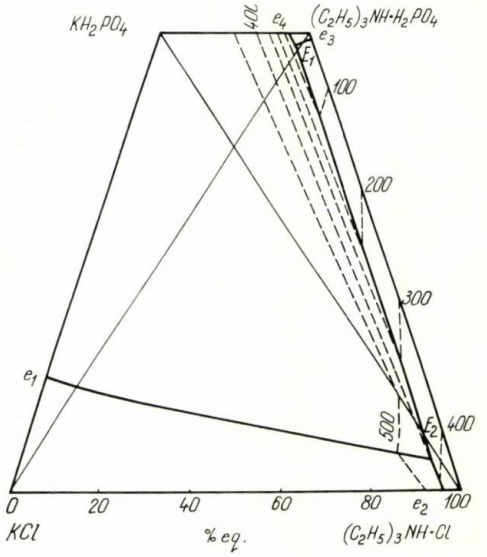


Fig. 9. Sistemul K^+—$(C_2H_5)_3NH^+$—$H_2PO_4^-$—Cl^-—H_2O la 60°C.

Tabela 7

Nr. probei	t, °C	Cl, %	M, $\frac{\text{mol apă}}{100\ eq}$	Faza solidă
711	20	2,61	1167,2	KH_2PO_4
712	20	10,70	1216,8	KH_2PO_4
713	20	17,95	1245,0	KH_2PO_4
714	20	36,71	1249,8	KH_2PO_4
715	20	42,59	1240,1	KH_2PO_4
716	20	65,05	1115,1	KH_2PO_4
717	20	72,48	1048,5	KH_2PO_4
721	40	8,89	866,2	KH_2PO_4
722	40	11,98	885,1	KH_2PO_4
723	40	19,12	924,9	KH_2PO_4
724	40	30,08	953,8	KH_2PO_4
725	40	44,51	923,5	KH_2PO_4
726	40	67,50	760,1	KH_2PO_4
731	60	5,99	613,4	KH_2PO_4
732	60	8,48	641,2	KH_2PO_4
733	60	34,12	780,4	KH_2PO_4
734	60	37,16	775,9	KH_2PO_4
735	60	56,04	710,9	KH_2PO_4
736	60	68,85	614,5	KH_2PO_4
741	80	3,25	411,6	KH_2PO_4
742	80	6,83	455,6	KH_2PO_4
743	80	20,19	578,7	KH_2PO_4
744	80	37,51	625,1	KH_2PO_4
745	80	56,10	570,0	KH_2PO_4

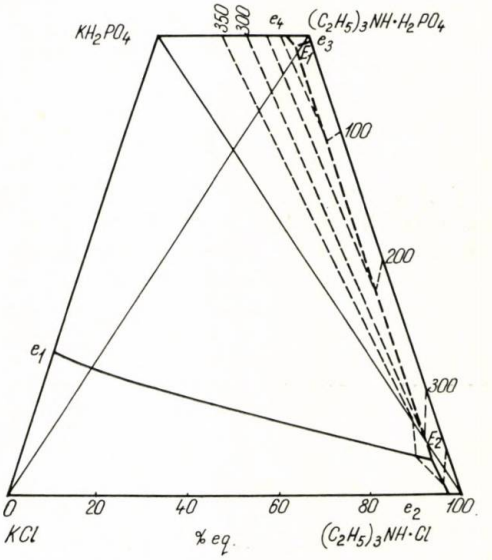


Fig. 10. Sistemul K^+—$(C_2H_5)_3NH^+$—$H_2PO_4^-$—Cl^-—H_2O la 80°C.

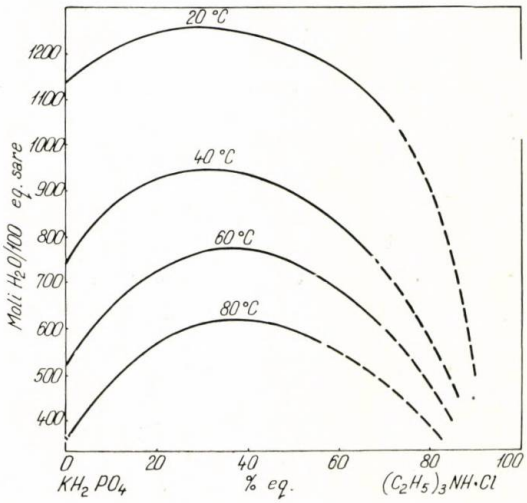


Fig. 11. Sistemul KH_2PO_4—$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$—H_2O_0

CONCLUZII

Studiul solubilității în sistemul pseudocuaternar $K^+ — (C_2H_5)_3NH^+ — H_2PO_4^- — Cl^- — H_2O$ a arătat că sărurile KH_2PO_4 și $(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$ constituie „perechea stabilă" a sistemului reciproc. S-a constatat că din suprafața cîmpurilor de cristalizare cea mai

mare parte revine cîmpului de cristalizare al KH_2PO_4 ($e_1 - E_2 - E_1 - e_4 - KH_2PO_4$). Această suprafață se reduce o dată cu ridicarea temperaturii, însă variația ei este relativ mică în intervalul 20—80°C.

Diagramele de echilibru trasate permit stabilirea tuturor datelor necesare elaborării unui procedeu ciclic de obținere a fosfatului monopotasic, utilizînd trietilamina ca transportor de anioni.

Bibliografie

1. Baniel, A. și Blumberg, R. În: Chim. Ind. (Paris) **78**, 1957, p. 327.
2. * * * Israel Mining Industries, Patent britanic. 1080661, apr. 1965.
3. * * * Knapsack Aktiengesselschaft Patent britanic 1035971, iul. 1964.
4. Clifford, M. W. E. (Kaiser Aluminium and Chemical Corp.). Patent francez 1443004 aug. 1965.
5. * * * Onoda Cement Company, Ltd. Patent francez 1362950, iul. 1963.
6. Filipescu, L. În: Rev. Chim. (București) **22**, nr. 1, 1971, p. 9.
7. Le Chatelier, H. În: Compte rend. **172**, 1921, p. 345.
8. Jänecke, E. În: Z. Angew. Chem. **20**, 1907, p. 1 559.
9. Brock, M. J. și Hannum, M. J. În: Anal. Chem **27**, 1 955, p. 1374.
10. Strouts, C. R. N., Chemical Analysis, Clarendon Pres, Oxford, **3**, 1962, p. 69.
11. Prudnicov, E. D. În: Zhur. anal. Khim, **20**, 1965, p. 1248.
12. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă. Volumetria. Ed. didactică și pedagogică, București, 1966, p. 213 și p. 658.
13. Krasilșnicov, M. I. of Gmelins Handbuck der Anorg. Chem. Bd. 22, 1938, p. 1 002.
14. Brunisholz, G. și Bodmer, M. În: Helv. Chim. Acta, **46**, 1963, p. 2 566.
15. Shearman, R. W. și Menzies, A. W. În: J. Am. Chem. Soc. **59**, 1937, p. 186.
16. Fleck, J. În: Bull. Soc. Chim. France **5**, nr. 4, 1937, p. 559.
17. Paris, R. și Mondain-Monval, P. În: Bull. Soc. Chim. France, **5**, nr. 5. 1938, p. 1 142.
18. Bergman, A. G. și Kuzneţova, A. I. În: Zhur. neorg. Khim. **4**, 1959, p. 196.
19. Pliuşcev, V. E., Kuzneţova, G. P. și Henina, S. B. În: Zhur neorg. Khim. **4**, 1959, p. 1 449.
20. * * * Spravocinic po rastvorimosti solevih sistem, Goshimizdat, Leningrad, **3**, 1961, p. 1 870.
21. Shei dell, A. Solubilities of inorganic and metal-organic compounds, D. van Nostrand Comp. Inc., New York, **1**, 1953, p. 833.

Comisia de chimie analitică din cadrul Secției de chimie a Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor, va organiza între 21 și 23 septembrie 1972, la Complexul turistic Borșa, simpozionul

„METODE DE ANALIZĂ A POLUANȚILOR ATMOSFERICI"

Sînt invitați să participe la acest simpozion toți specialiștii care lucrează în domeniul analizei poluanților atmosferici.

Înscrierile se vor face pînă la 1 iunie 1972.

Cei ce doresc să prezinte lucrări sînt rugați să trimită textul integral al acestora pînă la 1 mai 1972.

Textul lucrărilor nu trebuie să depășească 6 pagini dactilografiate, iar timpul acordat pentru comunicare este de 15 min, urmat de 10 min de discuții.

Cu prilejul acestui simpozion va avea loc și o masă rotundă referitoare la nomenclatura în domeniul poluanților atmosferici.

★

Corespondența referitoare la acest simpozion se va trimite pe adresa Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, Calea Victoriei nr. 118, sector 1, București.

I. Peteu

PROCESUL DE CARBONATARE ÎN FABRICAȚIA SODEI

Carbonatarea saramurii amoniacale, proces fundamental în tehnologia de fabricare a sodei, are loc — convențional — în coloanele de carbonatare-precipitare; în realitate, însă, se desfășoară pe întregul traseu pe care îl parcurge saramura după ce părăsește instalația de purificare. Carbonatarea privită din acest punct de vedere este posibilă dată fiind prezența bioxidului de carbon și a amoniacului.

În cele ce urmează se va examina procesul de carbonatare pe baza datelor analitice de la zece fabrici de sodă.

În principiu, se admite că procesul de carbonatare are loc în două faze: prima este saturația, care merge pînă în momentul în care ar începe să precipite bicarbonatul de sodiu; a doua este saturarea finală cu bioxid de carbon pînă la precipitarea unei cantități cît mai mari de bicarbonat de sodiu.

Se poate accepta cu aproximație că în prima fază amoniacul este legat de bioxid de carbon sub formă de carbonat de amoniu, iar în a doua fază se formează NH_4HCO_3, care prin reacția de dublu schimb cu clorura de sodiu duce la formarea bicarbonatului de sodiu.

Avîndu-se în vedere diferitele grade de disociere, în soluțiile apoase care conțin NH_3 și CO_2 coexistă următoarele combinații: $(NH_4)_2CO_3$—NH_4HCO_3—NH_4OH—NH_2COONH_4 și H_2CO_3. Conținutul real al acestor componenți, greu de determinat analitic, poate fi stabilit cu aproximație pe baza constantelor de disociere.

În cazul fabricării sodei, se poate accepta că atîta timp cît este prezent NH_4OH, nu se poate forma NH_4HCO_3, și că din momentul cînd începe să se formeze NH_4HCO_3 se formează, de asemenea, $NaHCO_3$, care se depune dacă coeficientul de solubilitate al acestuia în apă, la temperatura de lucru, este depășit.

Gradul de carbonatare, un factor important în tehnologia carbonatării, reprezentînd nivelul carbonatării în fiecare aparat, este definit prin raportul dintre bioxidul de carbon absorbit și amoniacul total aflat în soluție, ambele exprimate în DN/20:

$$K\,(\%) = \frac{CO_2 \text{ abs.} \times 100}{NH_3 \text{ total}} = \frac{(CO_2) \text{ legat} + 2\,(NH_4) \text{ legat}}{NH_4 \text{ total}} \times 100$$

În felul acesta, dacă, de exemplu, soluția conține exclusiv $(NH_4)_2CO_3$, gradul de carbonatare este 100%, iar în cazul cînd conține numai NH_4HCO_3 gradul de carbonatare este de 200%.

Tabela 1

EVOLUȚIA CARBONATĂRII, %

Aparatul	Uzina				
	D	S	T	R	M
în LCL	24,4	10,9	11,6	18,4	15,6
AB	42,3	43,6	49,4	42,2	41,2
CB	51,9	68,4	66,3	60,4	58,4
SBCL	66,5	72,1	76,6	61,1	67,7
CL	189,2	185,2	193,3	188,5	189,8
Randament de transformare NaCl în $NaHCO_3$, %	74,0	75,0	75,7	72,7	75,5

În tabela 1 este indicată evoluția gradului de carbonatare în cele cinci aparate: spălător al gazelor de coloană — al doilea spălător (LCL); absorberul de amoniac (AB); coloana de carbonatare (CB); coloana scruber — primul spălător (SBCL); coloana de precipitare (CL), după cum urmează:

17—23% în spălătorul gazelor de coloană (LCL);
38—42% în absorber (AB);
50—55% în coloana carbonator (CB);
62—72% în coloana scruber (SBCL);
180—200% în coloana de precipitare (CL).

Cifrele pentru ultimele trei aparate sînt restrictive.

Coloana carbonator (CB), cu funcția de spălare și de dizolvare a crustelor formate în perioada cît a funcționat drept coloană de precipitare (CL), carbonatează saramura amoniacală o dată pe seama crustelor de bicarbonat de sodiu pe care le dizolvă și a doua oară pe seama bioxidului de carbon din gazele de cuptor de var pe care le primește la bază.

Dată fiind prezența în exces a amoniacului, dizolvarea bicarbonatului de sodiu se face prin trecerea lui în carbonat de sodiu după reacția:

$$2NaHCO_3 + 2NH_4OH \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

Cantitatea de bicarbonat dizolvată, calculată din datele analitice, este de circa 30—40 kg pe fiecare tonă de sodă, ceea ce echivalează cu circa 4—5 t bicarbonat de sodiu în timpul unei operații de spălare. Din punctul de vedere al operației de carbonatare, aportul de CO_2 pe această cale nu favorizează fabricația, deoarece aceeași cantitate se va depune cînd coloana spălată devine coloană de precipitare

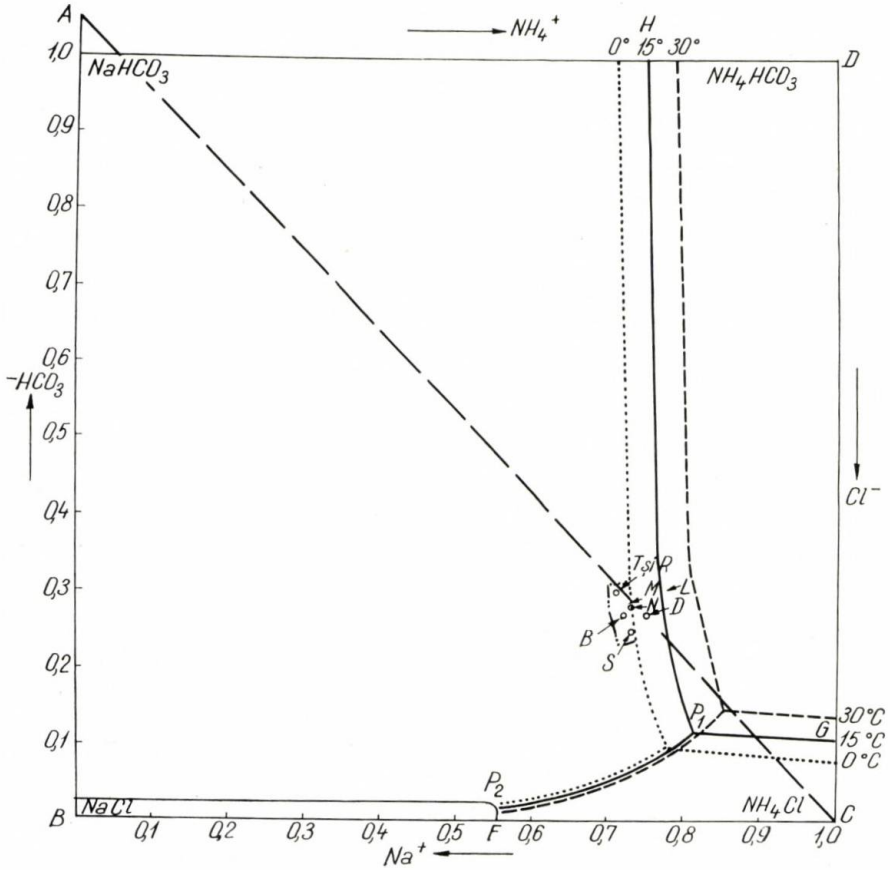


Fig. 1. Diagrama sistemului $NaHCO_3$—NH_4HCO_3—NH_4Cl—$NaCl$

— Suprafaţa AHP_1P_2E reprezintă domeniul de cristalizare a bicarbonatului de sodiu.
— Punctul P_1 reprezintă condiţiile în care faza solidă este formată din $NaHCO_3$—NH_4HCO_3—NH_4Cl, iar soluţia, formată din cele patru săruri ale sistemul lui, este nesaturată faţă de NaCl.
— Punctul P_2 reprezintă condiţiile în care faza solidă este formată din $NaHCO_3$—NH_4Cl şi NaCl, iar soluţia formată din cele patru săruri ale sistemului este nesaturată faţă de NH_4HCO_3.

(CL). De mare importanţă este faptul că cele 4—5 t bicarbonat reprezintă pentru partea de jos a coloanelor de precipitare 3,8—4,7 kg bicarbonat depus pe fiecare m^2 suprafaţă de schimb de căldură, echivalent cu un strat de circa 1,5—2,5 mm, care îngreuiază răcirea suspensiei de bicarbonat de sodiu.

Carbonatarea nu trebuie împinsă prea departe — mult peste 55% — pe seama bioxidului de carbon din gazele care se pompează în coloana de carbonatare cu o concentraţie de circa 40%, deoarece lichidul devine puţin receptiv pentru CO_2 în aparatul următor, coloana scruber (SBCL), care este alimentată cu gaze slabe în CO_2, circa 10%.

Carbonatarea trebuie să se facă pe seama crustelor de bicarbonat, iar aportul de gaze trebuie să asigure agitarea lichidului pentru a facilita dizolvarea; în caz contrar, ţevile de răcire se spală în scurt timp pînă la metal, şi acesta începe să fie dizolvat, impurificînd produsul finit. În general, pentru coloana de carbonatare se utilizează circa 8—10% din volumul total de gaze ce se vehiculează de către compresoare.

Coloana scruber, numită şi primul spălător al gazelor de coloană (SBCL), a fost intercalată între coloana de carbonatare (CB) şi adevăratul spălător al gazelor de coloane (LCL) (care a devenit al doilea spălător al gazelor de coloană), pe de o parte, pentru a se lungi perioada de carbonatare, iar pe de altă parte pentru a permite ca printr-o utilizare mai judicioasă a gazelor de eşapare să se reducă pierderile de bioxid de carbon. Prin aceasta lichidul care părăseşte coloana de carbonatare (CB) cu 51—55 DN/20 CO_2 ajunge în coloana scruber (SBCL), la 60—72 DN/20 CO_2. Nivelul de carbonatare mai ridicat al lichidului ce alimentează coloanele de precipitare (CL) permite ridicarea productivităţii acestora cu circa 5% pe seama gazelor care urmează să fie evacuate în liber.

În afară de aceasta, un grad de carbonatare mai scăzut la lichidul din coloana de carbonatare (CB) măreşte viteza de dizolvare a bicarbonatului de sodiu depus pe suprafeţele interioare ale pasetelor şi ţevilor de răcire, iar durata de spălare se reduce de la 18—24 la 13—16 ore. În felul acesta se măreşte productivitatea întregii instalaţii de carbonatare.

Existenţa coloanei scruber — primul spălător al gazelor de coloană (SBCL) — permite să se lucreze cu o concentraţie în bioxid de carbon la gazele care părăsesc coloana de precipitare (CL) cu 10—12% CO_2, în loc de 5—7%. Trebuie remarcat faptul că în felul acesta pierderile de bioxid de carbon nu cresc, ci se micşorează, deoarece conţinutul de bioxid de carbon în gazele care intră în cel de-al doilea spălător al gazelor de coloană (LCL) nu va fi de 5—7% CO_2 ci de numai 3% CO_2, concentraţie cu care gazele părăsesc coloana scruber — primul spălător al gazelor de coloană (SBCL).

În acelaşi timp, datorită măririi concentraţiei în bioxid de carbon în gazul care iese din coloanele de precipitare (CL), creşte presiunea parţială a bioxidului de carbon în partea superioară a coloanelor de precipitare, şi în felul acesta creşte şi viteza de absorbţie a bioxidului de carbon.

Absorbția, la rîndul său, contribuie la stabilirea unui regim termic favorabil în coloana de precipitare, pe seama efectului caloric al neutralizării hidroxidului de amoniu prin bioxid de carbon, ducînd la realizarea unei temperaturi de circa 62—65°C la mijlocul coloanei de precipitare, urmată de îmbunătățirea calității cristalelor de bicarbonat de sodiu. În consecință, crește randamentul de transformare a clorurii de sodiu în bicarbonat de sodiu.

În urma absorbției bioxidului de carbon de către saramura amoniacală, temperatura lichidului în coloana scruber (SBCL) crește. Saramura care intră cu 39—40°C iese cu 44—45°C, ceea ce este prea mult pentru alimentarea coloanelor de precipitare, deoarece intensifică distilarea amoniacului din lichid. Pentru a se evita acest efect nedorit, lichidul trebuie răcit fie printr-un răcitor prevăzut special pentru aceasta, fie în coloana de carbonatare (CB). În acest din urmă caz, răcirea trebuie efectuată cu mare grijă și temperatura nu trebuie să fie sub 35—36°C. Condiția care se pune este ca nivelul de carbonatare să nu depășească 51—55 DN/20.

Examinînd datele analitice care caracterizează lichidul limpede de la coloanele de precipitare (CL) și exprimîndu-le în conținut ionic Na^+—NH_4^+—Cl^-—HCO_3^-, se obțin cifrele din tabela 2, care pot fi transpuse pe diagrama cu reprezentarea grafică a stării de echilibru pentru reacția de dublu schimb:

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl$$

dată de Jaenecke pentru cei patru componenți, la temperatura de 15°C (fig. 1). Izotermele la 0 și 30°C au fost extrapolate.

Se observă că toate punctele care caracterizează lichidul de coloane de la cele zece uzine de sodă se plasează în aria de cristalizare a bicarbonatului de sodiu, însă la stînga izotermei pentru 0°C. Deoarece lichidul a părăsit coloana de precipitare cu o temperatură de peste 20°C, punctele trebuiau să se plaseze mai aproape de izoterma de 30°C, în orice caz între 15 și 30°C, și mai aproape de punctul P_1 în care randamentul pentru transformarea clorurii de sodiu în bicarbonat de sodiu este maxim.

Pentru satisfacerea acestui deziderat conținutul ionic ar fi trebuit să aibă următoarele valori pentru: Na^+ între 0,18—0,22; NH_4^+ 0,82—0,78; Cl^- 0,76—0,77; HCO_3^- 0,24—0,23, de exemplu, 0,18—0,82—0,76—0,24, ceea ce înseamnă că lichidul limpede de la coloanele de precipitare ar fi trebuit să aibă un conținut exprimat în DN/20 NaCl = 17,6; $NaHCO_3$ = 5,4; NH_4HCO_3 = 25,4; NH_4Cl = 79,6 DN/20 sau, în expresia curentă analitică din practica uzinelor de sodă, Cl = 97,2: CO_2 = 30,8; NH_4 total = 105,0 DN/20. Din aceasta se desprinde faptul că, pentru realizarea performanței, dozajul de amoniac în raport cu clorul trebuie să fie în exces față de acesta din urmă cu 1,08 pînă la 1,12. În cazul dat 105/97,2 = 1,08.

Condiția este greu de realizat în situația tehnologică existentă în uzinele de sodă: temperatura destul de ridicată, circa 40°C — la intrarea în coloanele de precipitare, alături de o cantitate mare de gaze ce părăsesc coloana și care determină o antrenare și o distilare a unei părți din amoniac.

Procesul de fabricare trebuie astfel condus, încît compoziția lichidului să se plaseze deasupra punctului P_1, întotdeauna cu o marjă de siguranță față de domeniul de cristalizare a clorurii de amoniu (aria GP_1P_2FC). O pătrundere în această zonă ar duce la precipitarea clorurii de amoniu care, reacționînd cu carbonatul de sodiu în timpul calcinării, ar forma clorură de sodiu și ar impurifica soda.

Tabela 2

COMPOZIȚIA LICHIDULUI LIMPEDE DIN COLOANELE DE PRECIPITARE
UZINA

		D	S	T	Ro	M
g/l	NaCl	71,0	69,1	66,9	75,1	70,4
	$NaHCO_3$	39,9	37,4	65,9	55,4	58,4
	NH_4HCO_3	85,0	99,2	96,0	110,3	98,0
	NH_4Cl	185,4	186,7	190,7	183,2	198,2
	H_2O	743,2	731,9	708,1	705,8	699,0
La un mol săruri	NaCl	0,20	0,18	0,17	0,19	0,18
	$NaHCO_3$	0,08	0,07	0,12	0,10	0,10
	NH_4HCO_3	0,17	0,20	0,18	0,21	0,18
	NH_4Cl	0,55	0,55	0,53	0,50	0,54
moli	H_2O	6,61	6,39	5,84	5,78	5,66
m.val/l	Na	1,70	1,62	1,94	1,95	1,91
	NH_4	4,55	4,75	4,79	4,83	4,95
	Cl	4,69	4,66	4,72	4,72	4,92
	HCO_3	1,56	1,71	2,01	1,06	1,94
Conținutul de ioni în soluție la 1 mol săruri	Na	0,27	0,25	0,29	0,29	0,28
	NH_4	0,73	0,75	0,71	0,71	0,72
	Cl	0,75	0,73	0,70	0,70	0,72
	HCO_3	0,25	0,27	0,30	0,30	0,28

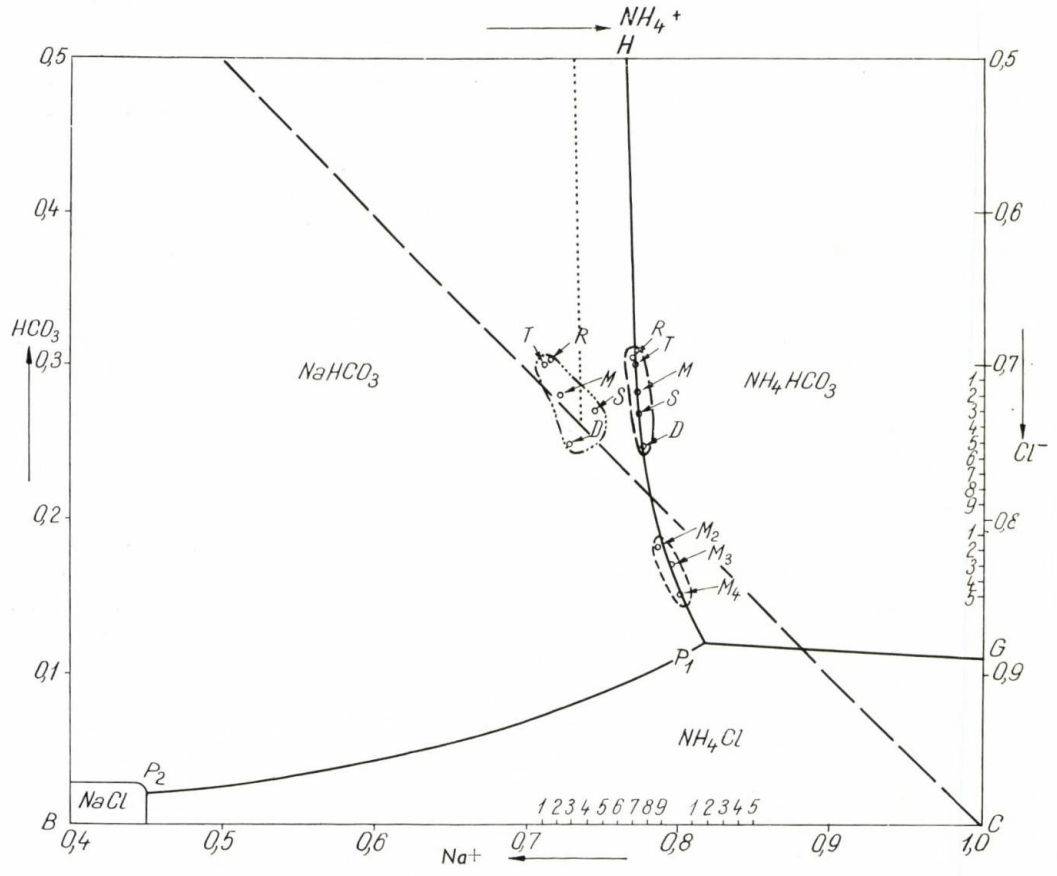


Fig. 2. Diagrama sistemului $NaHCO_3$—NH_4HCO_3—NH_4Cl—NaCl

O creştere a gradului de carbonatare ar avea drept efect deplasarea compoziţiei lichidului la dreapta liniei HP_1 şi precipitarea bicarbonatului de amoniu concomitent cu a bicarbonatului de sodiu. În timpul calcinării, bicarbonatul de amoniu se descompune însă complet, fără a duce la impurificarea sodei. Nu este de dorit precipitarea bicarbonatului de amoniu şi descompunerea lui în timpul calcinării, deoarece aceasta duce la mărirea volumului de gaze de la calcinator, care trebuie vehiculate, şi în felul acesta se consumă mai multă energie: energie termică, pentru descompunere, şi mecanică, pentru pomparea gazelor.

Din interpretarea diagramei, ca urmare a deplasării spre dreapta a izotermei o dată cu creşterea temperaturii, se constată o creştere a randamentului reacţiei de transformare. Faptul nu se poate contesta, dar în final este numai aparent, deoarece, o dată cu creşterea temperaturii, creşte şi solubilitatea bicarbonatului de sodiu, şi în felul acesta randamentul efectiv al reacţiei exprimat prin cantitatea de bicarbonat de sodiu cules de pe filtru scade. Pentru ca randamentul să se menţină la o valoare ridicată, ar fi nevoie ca o parte din apa ce intră în componenţa soluţiei să se evapore. De exemplu, la 15°C pentru punctul P_1, conţinutul de apă este de 7,2 moli/1 mol sare; la 32°C, el ar trebui să fie de numai 5 moli. Cu alte cuvinte, dacă soluţia este saturată la 15°C şi conduce la precipitarea bicarbonatului de sodiu, prin încălzire ea devine nesaturată şi nu precipită; prin încălzire, punctul P_1 s-a deplasat spre dreaptă, pe cîtă vreme compoziţia lichidului a rămas aceeaşi.

În practică, ar trebui să se lucreze la temperaturi mai joase dar acest lucru nu este posibil, pe de o parte, pentru că în majoritatea uzinelor de sodă nu este disponibilă apa suficient de rece pentru a se obţine gradientul dorit, iar pe de altă parte pentru că o răcire prea intensă ar conduce la înrăutăţirea calităţii cristalelor de bicarbonat de sodiu, la obţinerea unui precipitat nămolos, greu de filtrat şi spălat.

La o temperatură de 27°C, pentru suspensia ce se evacuează din coloana de precipitare, randamentul de transformare a clorurii de sodiu în bicarbonat de sodiu este de 79,6%.

În practică, în fabricile de sodă cele mai bine conduse se obţine un randament de 75—76%. Se menţionează, însă, că din punct de vedere economic se consideră acceptabil şi un randament superior lui 72%.

În cele ce urmează se va analiza amplasarea pe diagramă a cinci din cele zece uzine de sodă luate în considerare, folosind bilanţul de materiale construit, ţinînd seamă de media matematică anuală a determinărilor analitice.

Criteriul care a stat la baza selecției celor cinci uzine a fost:

— pentru uzina T, cel mai ridicat randament de transformare a NaCl în $NaHCO_3$, alături de cel mai ridicat nivel de carbonatare;
— pentru uzina S, deși randamentul de transformare a NaCl în $NaHCO_3$ a fost destul de ridicat (75%), gradul de carbonatare în coloană a fost cel mai redus;
— pentru uzina D, conținut în CO_2 în lichidul limpede de la coloană a fost cel mai redus;
— pentru uzina R, randament de transformare a NaCl în $NaHCO_3$ a fost cel mai mic;
— pentru uzina M, atît performanțele avantajoase cît și necesitatea unei analize mai aprofundate.

Rezultatele analitice ale leșiei clare obținute din lichidul ce părăsește coloanele de precipitare sînt în deplină concordanță cu datele din bilanț, (tabela 3 cu tabelele 2 și 4) și conduc la punctele din diagrama din figura 2.

Din poziția pe care o ocupă pe tabela 3 diferitele uzine, se constată că uzina T, deși are cei mai buni indici, se plasează pe diagramă lîngă uzina R, cu cei mai răi indici. Uzina T este dezavantajată, în primul rînd, de lipsa amoniacului în circuit; raportul NH_4^+/Cl^- este numai 1,016 față de 1,023 la uzina R; conținutul în NaCl la uzina T este de numai 22,9 DN/20, pe cîtă vreme la uzina R este de 25,8 DN/20 și, în final, $NaHCO_3$ solubilizat este cu 10,9 g/l, respectiv cu 16,5% mai coborît la uzina R, față de uzina T, ca urmare a condițiilor de temperatură mai favorabile.

În general, după cum s-a menționat, toate cele cinci moduri de operare se plasează pe diagramă destul de departe de linia de separare a cîmpului de cristalizare a bicarbonatului de amoniu, ceea ce duce la solubilizarea bicarbonatului de sodiu și, implicit, la o fabricație neeconomică. Dacă se compară cifrele de bilanț din tabela 4 pentru bicarbonat de sodiu, cu cifrele stabilite pe bază de analiză (menționate în tabela 3) indicînd bicarbonatul de sodiu aflat în soluția limpede, se constată că pentru uzina T din 1873,1 kg, bicarbonat format, 385,5 kg sînt dizolvate, deci se recuperează circa 1 400 kg, pe cîtă vreme la uzina R, din 1748,5 kg formate 327,8 sînt dizolvate, deci se recuperează ceva mai mult de 1400 kg, datorită unor condiții fizice de lucru mai avantajoase.

Tabela 3

DATELE DE BILANȚ PENTRU TRANSPUNEREA PE DIAGRAMĂ

Volume leșie, m³/t	Randament, %	Uzina	NaCl	NH_4HCO_3	$NaHCO_3$	NH_4Cl	H_2O
5,85	75,7	T	391,4	561,6	383,5	1 115,6	4 486,8
5,70	75,0	S	388,2	565,4	213,2	1 064,2	4 462,4
5,93	74,0	D	421,6	504,1	236,6	1 099,1	4 494,3
5,98	72,7	R	449,4	659,8	327,8	1 090,7	4 727,8
5,26	75,5	M	370,5	515,5	307,1	1 042,6	4 068,2
		T	66,9	96,0	65,9	190,7	767,0
		S	68,1	99,2	37,4	186,7	782,9
g/l		D	71,0	85,0	39,9	185,4	791,6
		R	75,4	110,7	55,0	183,0	790,6
		M	70,4	98,0	58,4	198,2	773,4
		T	22,9	24,3	15,7	71,3	
		S	23,3	25,1	8,9	69,8	
DN/20		D	24,3	21,5	9,5	69,3	
		R	25,8	28,0	13,1	68,4	
		M	24,1	24,8	13,9	74,1	
La 1 mol 6,33 moli H_2O			1,15	1,22	0,79	3,57	42,61
săruri 6,84			1,17	1,26	0,45	3,48	43,49
revin 7,05			1,22	1,07	0,48	3,47	43,98
6,49			1,29	1,40	0,66	3,42	43,92
6,27			1,21	1,24	0,70	3,70	42,97
Conținut ioni			Cl^-	HCO_3^-	Na^+	NH_4^+	
Suma sărurilor 6,73 moli		T	4,72	2,01	1,94	4,79	
6,36		S	4,65	1,71	1,62	4,74	
6,24		D	4,69	1,55	1,70	4,54	
6,77		R	4,71	2,06	1,95	4,82	
6,85		M	4,91	1,94	1,91	4,94	
		T	0,701	0,299	0,288	0,712	
		S	0,731	0,269	0,255	0,745	
Conținut ionic		D	0,752	0,248	0,272	0,728	
		R	0,696	0,304	0,288	0,712	
		M	0,717	0,283	0,278	0,722	

Tabela 4

BILANȚURILE DE MATERIALE LA COLOANELE DE PRECIPITARE A UZINELOR T – S – D și R, kg/t sodă

	Uzina T				Uzina S				Uzina D				Uzina R			
	intră		iese		intră		iese		intră		iese		intră		iese	
	cu lichidul din SBCL	cu gazul de la compres.	cu gazul în SBCL	cu lichidul la FLR	cu lichidul din SBCL	cu gazul de la compres.	cu gazul în SBCL	cu lichidul la FLR	cu lichidul din SBCL	cu gazul de la compres.	cu gazul în SBCL	cu lichidul la FLR	cu lichidul din SBCL	cu gazul de la compres.	cu gazul în SBCL	cu lichidul la FLR
NaCl	1613,6	—	—	319,6	1549,7	—	—	387,4	1 646,7	—	—	449,5	1621,4	—	—	421,6
Na_2CO_3	8,4	—	—	—	5,0	—	—	—	3,5	—	—	—	6,9	—	—	—
H_2O	4660,7	21,2	31,8	4486,8	4619,5	19,7	32,0	4 462,4	4 836,8	22,9	32,5	4 727,8	4 828,7	23,4	37,7	4 694,3
NH_3	—	—	40,8	—	—	—	46,9	—	—	—	74,2	—	—	—	55,2	—
CO_2	—	793,8	51,7	—	—	772,2	46,7	—	—	902,6	58,1	—	—	857,0	97,0	—
$(NH_4)_2CO_3$	1093,8	—	—	—	1032,5	—	—	—	946,1	—	—	—	946,3	—	—	—
NH_4HCO_3	—	—	—	561,8	—	—	—	565,4	—	—	—	661,7	—	—	—	503,8
NH_4OH	272,7	—	—	—	295,5	—	—	—	478,5	—	—	—	370,8	—	—	—
$NaHCO_3$	—	—	—	1783,1	—	—	—	1691,2	—	—	—	1739,4	—	—	—	1 748,5
NH_4Cl	—	—	—	1116,6	—	—	—	1062,1	—	—	—	1094,0	—	—	—	1 099,1
N_2	—	423,5	423,5	—	—	370,8	370,8	—	—	429,9	429,9	—	—	479,9	479,9	—

Tabela 5

POZIȚIONAREA PE DIAGRAMĂ

Uzina		Cl	HCO_3	Na	NH_4	
	T	0,701	0,299	0,229	0,771	
	S	0,731	0,269	0,225	0,775	
	D	0,752	0,248	0,222	0,778	
	R	0,696	0,304	0,230	0,770	
	M	0,717	0,283	0,227	0,773	
Unitate de măsură		NaCl	NH_4HCO_3	$NaHCO_3$	NH_4Cl	
moli	T	1,15	1,62	0,39	3,57	
	S	1,17	1,45	0,26	3,48	
	D	1,22	1,38	0,17	3,47	
	R	1,29	1,79	0,27	3,42	
	M	1,21	1,60	0,34	3,70	H_2O
g/t	T	67,2	128,0	32,8	190,6	767,0
	S	68,3	114,6	21,8	185,8	782,9
	D	71,2	109,0	14,3	185,3	791,6
	R	75,3	141,4	22,7	182,6	790,6
	M	70,7	126,4	28,6	197,6	773,4

La uzina D, față de 1739,4 kg formate rămîn în soluție 236,6 kg, deci se recuperează 1503 kg.

O deplasare spre dreapta și plasarea pe izoterma de separare a cîmpurilor de cristalizare $NaHCO_3$ și NH_4HCO_3 impun realizarea parametrilor din tabela 5. Ceea ce se desprinde din aceste cifre este că raportul NH_4/Cl trebuie să crească, iar creșterea lui este în funcție de poziția pe verticală a punctului respectiv. Pentru uzinele T, R, și M raportul trebuie să devină 1,10—1,10—1,08, iar pentru uzinele S și D, care sînt plasate mai aproape de punctul P, este suficient și un raport de 1,06, respectiv 1,03.

De aici se poate trage concluzia că prezența amoniacului este insuficientă, fie din cauza unei dozări necorespunzătoare, fie din cauza unor pierderi prea mari de amoniac, ca urmare a unor temperaturi de lucru prea mari. De asemenea, absența NH_4HCO_3 în cantitate corespunzătoare în soluție duce la solubilizarea bicarbonatului de sodiu.

Dacă se compară cifrele de bilanț pentru uzina M date în tabelele 6 și 3, cu cifrele din tabela 5, se constată că pentru deplasarea punctului M de pe diagramă pe curba de separare — punctul M 1 —, la același conținut de NaCl și NH_4Cl, deci pentru același randament de transformare de 75,5%, conținutul în NH_4HCO_3 trebuie să crească de la 98,0 la 126,4 gr/l, deci cu 29% printr-un adaos de amoniac și o carbonatare mai intensă.

Adaosul de amoniac în circuit trebuie să fie de 6,1 kg/l, respectiv 32 kg/l tona de sodă, iar cantitatea de CO_2 pompată în coloanele de precipitare trebuie să fie de 808 kg CO_2 100%, în loc de 725 kg, cît au fost luate în bilanț. Prin deplasarea pe orizontală se va obține o creștere a cantității de bicarbonat de sodiu recuperat, în loc de 1653,5—307,1 va rezulta 1653,5—150,4. Bineînțeles, acest raționament este valabil pentru temperatura de 15°C. Să examinăm ce se întîmplă dacă se dorește coborîrea punctului în lungul izotermei, apropiindu-se de punctul P_1,

Tabela 6

BILANȚ DE MATERIALE PENTRU UZINA M, în kg/t sodă

	Intră		Se formează în reacții	TOTAL	Se consumă în reacții	Intră		Se formează în reacții	TOTAL	Se consumă în reacții	Intră		Se formează în reacții	TOTAL	Se consumă în reacții	Ieșe	
	cu leșia din AB	cu gazul de la compres.				cu gazul din CB	cu leșia din CB				cu gazul din CL	cu leșia din SBCL	cu gazul în LCL			cu gazul de la compres.				cu gazul în SBCL	cu suspensii la FLR
NaCl	1509,8	—	—	1509,8	—	—	1509,8	—	1509,8	—	—	1509,8	—	1509,8	—	—	1 509,8	1 139,3	—	370,5
Na_2CO_3	9,3	—	—	9,3	—	—	9,3	—	9,3	—	—	9,3	—	9,3	—	—	9,3	9,3	—	—
H_2O	4103,6	3,9	44,9	4152,4	—	6,2	4146,2	25,4	4198,2	—	20,4	4171,5	26,7	4324,5	122,9	30,1	4 324,5	235,9	20,4	4068,2
NH_3	—	—	4,6	4,6	—	4,6	—	0,9	64,3	—	58,8	—	64,3	58,8	58,8	—	58,8	—	58,8	—
CO_2	—	111,8	—	111,8	97,9	13,9	—	—	83,2	59,9	69,3	—	23,3	794,2	—	794,2	794,2	724,9	69,3	—
$(NH_4)_2CO_3$	581,9	—	213,5	795,4	—	—	795,4	130,8	926,2	—	—	926,2	—	1 249,6	323,4	—	1 249,6	1 249,6	—	—
NH_4HCO_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2 056,7	2056,7	—	2 056,7	1 541,2	—	515,5
NH_4OH	619,2	—	—	619,2	165,1	—	454,1	—	454,1	97,2	—	356,9	—	356,9	—	—	356,9	356,9	—	—
$NaHCO_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 653,5	1653,5	—	1 653,5	—	—	1 653,5
NH_4Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 041,8	1041,8	—	1 041,8	—	—	1 041,8
N_2	—	102,8	—	102,8	—	102,8	—	—	491,8	—	389,0	—	491,8	389,0	—	389,0	389,0	—	389,0	—
TOTAL	6823,8	218,5	263,0	7305,3	263,0	127,5	6914,8	157,1	7736,9	157,1	537,5	6973,7	606,1	13444,1	5257,1	1213,3	13444,1	5257,1	537,5	7649,5

care reprezintă condițiile pentru obținerea randamentului de transformare maxim.

Pornind de la coordonatele punctelor M_2 — M_3 — M_4, se vor obține condițiile pe care teoretic trebuie să le îndeplinească soluția clară obținută din coloanele de precipitare, pentru a se înscrie în noul regim. Sînt valabile toate punctele care se încadrează în cifre raționale. Pentru a explica „rațional"-ul: randamentul nu poate depăși 78%, iar soluția clară nu poate subzista fără prezența $NaHCO_3$, deci se poate admite o solubilitate minimă pînă la 0,05 DN/20, care corespunde la 4,2 g/l.

În general, orice deplasare înspre punctul P_1 echivalează cu schimbarea conținutului de săruri, ca urmare a unei precipitări mai intense, și, implicit, a conținutului molar H_2O, adică soluții mai concentrate.

Pentru punctul M_2 (tabela 7), la același randament ca cel obținut în practica normală 75,5%, trebuie să se obțină o soluție clară cu un conținut de săruri de 6,1 moli, în loc de 6,85 moli, iar la un mol de săruri trebuie să corespundă 5,58 moli apă, în loc de 6,27 moli. Bicarbonatul de sodiu solvit în soluția clară va fi însă 30,9 kg, în loc de 307,1 kg.

Pentru punctul M_3 (tabela 8), raționamentul este același, iar bicarbonatul solvit în soluția clară este de numai 4,4 kg.

Tabela 7

UZINA M_2

— Condiții pentru plasare pe curba de separare —

Cl^-	HCO_3^-	Na^+	NH_4^+
0,81	0,19	0,21	0,79

Suma sărurilor	NaCl	NH_4HCO_3	$NaHCO_3$	NH_4Cl	H_2O	moli apă / moli săruri	Randament
6,40	1,21	1,09	0,13	3,97	37,50	5,86	76,7
6,30	1,21	1,09	0,11	3,89	36,35	5,77	76,3
6,20	1,21	1,09	0,09	3,81	35,15	5,67	75,9
6,10	1,21	1,09	0,07	3,73	34,00	5,58	75,5
6,00	1,21	1,09	0,05	3,65	32,95	5,50	75,1

Tabela 8

UZINA M_3

— Condiții pentru plasare pe curba de separare —

Cl^-	HCO_3^-	Na^+	NH_4^+
0,83	0,17	0,205	0,795

Suma sărurilor	NaCl	NH_4HCO_3	$NaHCO_3$	NH_4Cl	H_2O	moli apă / moli	Randament
6,40	1,21	0,99	0,10	4,10	37,50	5,86	77,2
6,30	1,21	0,99	0,08	4,02	36,35	5,77	76,9
6,20	1,21	0,99	0,06	3,94	35,15	5,67	76,5
6,10	1,21	1,00	0,04	3,85	34,00	5,58	76,1
6,00	1,21	1,00	0,02	3,77	32,95	5,50	75,7

Pentru punctul M_4 (tabela 9) randamentul de 75,5% nu se mai înscrie în cifrele raţional acceptabile, deoarece soluţia clară nu trebuie să conţină solvit bicarbonat de sodiu, ceea ce practic nu se poate realiza. Adoptînd o solubilitate de 0,05 DN/20 pentru bicarbonat de sodiu, la un conţinut de săruri de 6,30 moli şi 5,76 moli apă/mol săruri, se va obţine un randament de 77,4% şi o recuperare de bicarbonat de sodiu de 1653,5—22,1= 1631,4 kg.

Tabela 9

UZINA M-4

— Condiţii pentru plasarea pe curba de separare —

$$\frac{Cl^- \; HCO_3^- \; Na^+ \; NH_4^-}{0{,}85 \;\; 0{,}15 \;\; 0{,}20 \;\; 0{,}80}$$

Suma sărurilor	NaCl	NH_4HCO_3	$NaHCO_3$	NH_4Cl	H_2O	moli apă / moli săruri	Randament
6,50	1,21	0,89	0,09	4,31	38,68	5,95	78,0
6,40	1,21	0,89	0,07	4,23	37,50	5,86	77,8
6,30	1,21	0,90	0,05	4,14	36,35	5,77	77,4
6,20	1,21	0,90	0,03	4,06	35,15	5,67	77,0
6,10	1,21	0,90	0,01	3,98	34,00	5,58	76,7
DN/20	24,20	17,80	1,80	86,20			
	24,20	17,80	1,40	84,60			
	24,20	18,00	1,00	82,80			
	24,20	18,00	0,60	81,20			
	24,20	18,00	0,20	79,60			
g/1	70,74	70,35	7,56	230,59	696,2		
	70,74	70,35	5,88	226,31	675,0		
	70,74	71,14	4,20	221,49	654,3		
	70,74	71,14	2,52	217,21	632,7		
	70,74	71,14	0,84	212,93	612,0		

Revenind la bilanţul de materiale al uzinei, în carbonator se introduc 5,81 m^3 sau 6823,8 kg saramură amoniacală conţinînd 270 kg CO_2 (42,3 DN/20), 506 NH_3 (102,6 DN/20) şi avînd un grad de carbonatare de 41,2%. Este carbonatată cu 111,8 kg CO_2, ajungînd la un grad de carbonatare de 58,4%.

Carbonatarea continuă în SBCL, primul spălător al gazelor de coloană, pe seama gazelor evacuate din carbonator şi din coloanele de precipitare, absorbind 59,9 kg CO_2, respectiv circa 50% din cantitatea de gaze absorbite în carbonator, echivalent cu circa 10% din producţia de bicarbonat de sodiu.

Carbonatarea completă a saramurii amoniacale are loc în coloana de precipitare, pe seama a 794,2 kg bioxid de carbon introdus sub formă de gaz, la baza coloanei cu 76,7% vol CO_2 şi la mijloc cu 40,90% vol CO_2. Bilanţul bioxidului de carbon în operaţia de carbonatare este redat în tabela 10. Se poate observa că din cele 794,2 + 111,8 = 906,0 kg CO_2 introduse în operaţia de carbonatare se elimină numai 23,3 kg, ceea ce duce la un randament de utilizare de 97,4%, cifră acceptabilă.

Din cei 753,1+144,0 = 897,1 m^3N gaze pompate la faza de carbonatare, se repartizează pentru intrarea de jos în coloane 36,2%, pentru intrarea de sus 47,7%, iar pe carbonator 16,1%.

Tabela 10

BILANŢUL GAZELOR DE BIOXID DE CARBON

	Gaze uscate				Gaze umede											
	compoziţie, % vol		vehiculat, m^3/t		gaze vehiculate, kg/t				m^3/t la 0°C/760				volum total	compoziţie, % vol			
	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	H_2O	NH_3	CO_2	N_2	H_2O	NH_3	m^3/t	CO_2	N_2	H_2O	NH_3
Intrare în Cl jos	76,7	23,3	237,9	71,0	467,2	88,7	13,0	—	237,9	71,0	16,2	—	325,1	73,2	21,8	5,0	—
sus	40,9	59,1	166,5	240,2	327,0	300,3	17,1	—	166,5	240,2	21,3	—	428,0	38,9	56,1	5,0	—
TOTAL:	56,4	43,6	404,4	311,2	794,2	389,0	30,1	—	404,4	311,2	37,5	—	753,1	53,7	41,3	5,0	—
Ieşire din CL	10,2	89,8	35,3	311,2	69,3	389,0	20,4	58,8	35,3	311,2	25,4	77,5	449,4	7,9	69,2	5,7	17,2
Intrare în CB	40,9	59,1	56,9	82,2	111,8	102,8	3,9	—	56,9	82,2	4,9	—	144,0	39,5	57,1	3,4	—
Ieşire din CB	7,8	92,2	7,0	82,2	13,9	102,8	6,2	4,6	7,0	82,2	7,7	6,1	103,0	6,8	79,8	7,5	5,9
Intrarea în SBCL din CL	10,2	89,8	35,3	311,2	69,3	389,0	20,4	58,8	35,3	311,2	25,4	77,5	449,4	7,9	69,2	5,7	17,2
din CB	7,8	92,2	7,0	82,2	13,9	102,8	6,2	4,6	7,1	82,2	7,7	6,1	103,0	6,8	79,8	7,5	5,9
TOTAL:	9,7	90,3	42,4	393,4	83,2	491,8	26,6	63,4	42,4	393,4	33,1	83,6	552,4	7,7	71,2	6,0	15,1
Ieşire din SBCL	2,9	97,1	11,9	393,4	23,3	491,8	26,6	64,3	11,9	393,4	14,8	83,6	503,7	2,4	78,1	2,9	16,6

Cantitatea de gaze vehiculate de către compresoare la o tonă de sodă este:

$$\frac{897{,}1 \times (273 + 35)\,760}{273 \times 718} = 1071 \text{ m}^3$$

cifră foarte apropiată de 1 100 m³/t, cifra de calcul mediu utilizată în mod curent la dimensionare. Concentrația medie a gazelor introduse în coloanele de precipitare va fi:

$$\frac{308{,}9 \times 76{,}7 + 406{,}7 \times 40{,}9}{715{,}6} = 56{,}35\%\ CO_2 \text{ (gaze uscate)}$$

Din bilanț (tabela 10) se deduce, însă, că din cele 515 kg amoniac care se află în circuit nu iau parte la reacție și se elimină de la faza de carbonatare 64,3 kg, deci circa 12,5%, cifră foarte ridicată față de scopul urmărit.

Din punct de vedere termic, operația de carbonatare este examinată în bilanțuri. La baza calculațiilor au stat cifrele din tabelele 6 și 10.

Din 500189—162652 = 337 537 kcal cît reprezintă aportul de căldură al operației de carbonatare, 325 048 kcal, deci 96,30%, se datoresc reacțiilor ce au loc în timpul diferitelor faze ale carbonatării.

Acest reacții duc la creșterea temperaturii lichidelor după cum urmează:

$$CB = \frac{215\,176 - 15\,954}{5\,615} = 35°{,}5\ C$$

$$SBCL = \frac{252\,555 - 27\,528}{5\,691} = 39°{,}5\ C$$

$$CL = \frac{283\,588}{1124 \times 0{,}777 \times 5{,}26} = 61{,}8°\ C$$

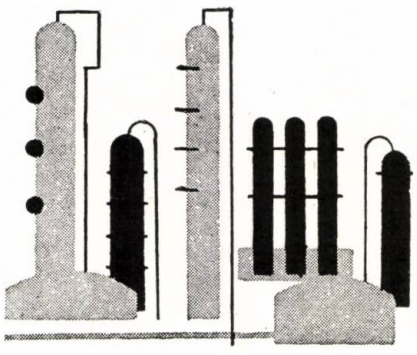
Depășirea temperaturilor prevăzute pentru aparatele CB și SBCL impune introducerea răcirii. O diminuare a temperaturii lichidului din coloanele de precipitare sub 60°C ar duce la obținerea unor cristale de bicarbonat de sodiu nefiltrabile sau greu filtrabile.

Totodată, se observă că la o funcționare normală trebuie preluate de către apa de răcire 283 588 kcal adică 84% din cantitatea de căldură dezvoltată.

Pierderile de căldură prin pereții aparaturii în mediul înconjurător sînt minime 15 296 kcal sau 4,5%, ca și pierderile de căldură datorate destinderii gazelor în aparatura alimentată cu gaze pentru carbonatare de 16 472 kcal sau 4,9%.

În această dezvoltare masivă de căldură, datorită reacțiilor chimice, constă superioritatea procedeului amoniacal de fabricare a sodei, deoarece un proces tehnologic este mult mai ușor de reglat prin preluare de căldură decît printr-un aport de căldură din afară.

Tehnicianului care deservește aparatele de fabricație, îi revine sarcina de a ști să dozeze această dezvoltare de căldură la locul și la momentul potrivit, și aceasta echivalează cu respectarea întocmai a parametrilor tehnologici, fizico-chimici.



R. Z. Tudose şi Gh. Cristian

MECANISMUL USCĂRII MATERIALELOR UMEDE

Uscarea este influenţată de un număr mare de factori interni şi externi. Dintre aceştia, fac parte: formele de legătură şi natura umidităţii, structura macroscopică şi natura materialului, parametrii şi natura agentului de uscare etc.

Rezultatele experimentale obţinute în cazul uscării materialelor sînt prezentate sub forma curbelor uscării şi ale vitezei de uscare. Relaţiile grafice de acest fel se obţin sub o mare diversitate de forme în perioada de scădere a vitezei de uscare şi, în special, în domeniul umidităţilor mici. Se remarcă [2] şase tipuri distincte de curbe, care diferă între ele numai în perioadele de scădere a vitezei de uscare (fig. 1). Unele materiale au un singur punct critic, K_1, şi o singură umiditate critică, U_c', (curbele 1, 2 şi 3), iar altele, cu o structură mai complexă, posedă două puncte critice, K_1 şi K_2, şi două umidităţi critice, U_c' şi U_c'', (curbele 4, 5 şi 6). De asemenea, descreşterea vitezei de uscare, în funcţie de umiditate are loc după drepte sau curbe de diverse forme.

Pentru a explica mecanismul complicat al uscării în derioada a doua de scădere a vitezei, T o e i şi H a y a s h i [5] au propus un model conform căruia materialul este separat în zona uscată şi zona umedă, iar evaporarea are loc pe interfaţa care desparte aceste zone. Vaporii formaţi difuzează spre exterior prin zona uscată.

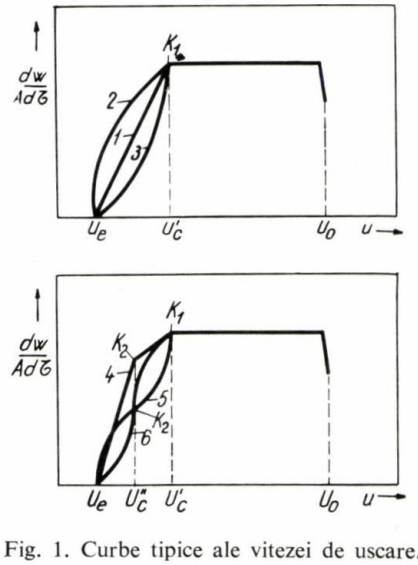


Fig. 1. Curbe tipice ale vitezei de uscare.

Recent, T o e i şi O k a z a k i [6] au propus un model nou pentru uscarea corpurilor capilaro-poroase, după care materialul este format din zona uscată, zona de evaporare internă şi zona umedă. Vaporii din zona de evaporare difuzează prin zona uscată spre exterior.

Se remarcă faptul că ambele modele nu se referă la întregul proces, ci numai la perioada de scădere a vitezei de uscare. De asemenea, nu este explicată cauza, mecanismul formării şi evoluţiei zonelor şi nu se face nici o legătură între perioadele uscării şi zonele din material.

În prezenta lucrare se face o sistematizare a materialelor din punctul de vedere al structurii şi al comportării în procesul de îndepărtare a umidităţii, se discută un model general pe baza căruia se poate explica mecanismul uscării granulelor şi cauza apariţiei unor perioade distincte şi se lămureşte modul de desfăşurare a procesului în straturile de granule.

Corelaţia dintre structura materialelor şi umiditate

Din punctul de vedere al structurii macroscopice şi al comportării în timpul uscării, materialele se pot clasifica în trei categorii:

1) materiale coloidale, care au proprietăţi elastice, sînt lipsite de porozitate şi prin eliminarea umidităţii conţinute îşi modifică considerabil dimensiunile. Prin umezire, ele se umflă limitat sau chiar se pot solvi. Din această categorie fac parte gelatina, aluatul, unii polimeri sintetici etc.

2) materiale rigide, caracterizate printr-o mare stabilitate dimensională la orice conţinut de umiditate. Ele pot fi poroase sau neporoase, rigide sau fragile. Corpuri rigide tipice sînt materialele ceramice, unii polimeri sintetici, granulele de nisip cuarţos etc.

3) materiale coloidalo-poroase, care sînt situate între primele două clase şi care reunesc într-un anumit grad proprietăţile acestora. Pereţii porilor şi ai capilarelor sînt elastici şi prin umezire îşi pot modifica forma şi dimensiunile, dar într-o măsură mai mică decît corpurile coloidale. Astfel de comportări au lemnul, pielea, cerealele, argila etc.

Este posibil ca acelaşi material să facă parte din mai multe clase, în funcţie de proprietăţile lichidului cu care este umezit. De exemplu, poliacetatul de vinil

se comportă față de apă ca un material rigid, iar față de metanol ca un corp coloidal, deoarece prin absorbția acestuia se umflă foarte mult.

Clasificarea materialelor în funcție de proprietățile pe care le au în timpul uscării este importantă, deoarece mecanismul îndepărtării umidității la cele trei categorii de materiale va fi diferit.

Formele de legătură a umidității cu materialul sînt importante, întrucît de aceasta depinde consumul de energie necesară pentru uscare. De asemenea, presiunea de vapori deasupra unui lichid legat de un material solid depinde de intensitatea acestei legături. În funcție de intensitatea energiei cu care este legată umiditatea cu materialul, pot exista trei tipuri de legături:

1) legătura chimică, caracterizată prin energii de ordinul reacțiilor chimice și care nu poate fi îndepărtată prin uscare. Umiditatea legată chimic se află într-un raport bine determinat (stoichiometric) cu materialul solid.

2) legătura fizico-chimică, ce apare la apa legată prin adsorbție și osmoză și la apa de structură. Prin apă de adsorbție se înțelege umiditatea reținută în exteriorul și în interiorul micelelor unui corp coloidal. De exemplu, gelatina reține la început o cantitate de apă de adsorbție sau de hidratare în proporție de 30%, reținere care este însoțită de degajare de căldură. În continuare, ea poate adsorbi umiditate pînă la 1000 sau 2000%, fără nici un efect termic. Legătura fizico-chimică este de intensitate medie.

3) legătura mecanică este caracterizată prin cea mai mică energie. Ea apare la umiditatea reținută în capilarele materialelor și la umiditatea de udare a suprafeței și necesită cel mai mic consum de energie pentru ruperea ei. În cazul acestei legături, presiunea de vapori pe suprafața lichidului este egală cu presiunea vaporilor saturați.

În cele mai multe cazuri uscarea materialelor se face în straturi formate din granule, iar agentul de uscare poate trece prin strat sau pe deasupra stratului. Straturile pot fi mai mult sau mai puțin poroase, în funcție de forma, dispersia și modul de aranjare a granulelor. Ele pot fi formate din materiale coloidale, rigide sau coloidalo-poroase. Straturile formate din granule poroase vor fi numite straturi adsorbante, deoarece rețin umiditatea atît în porii intergranulari, cît și în capilarele intragranulare.

O clasificare a umidității legate mecanic în golurile unui strat de granule se poate face în funcție de gradul de umplere a acestora și intensitatea forțelor de legătură.

Între două particule sferice hidrofile umiditatea este reținută de forțe de capilaritate care apar în punctul de contact (fig. 2). Datorită acestor forțe, la punctul de contact se exercită o forță de coeziune suficient de mare, dată de ecuația [3]:

$$f_{co} = \frac{2 \pi R \sigma}{1 + \operatorname{tg} (\alpha/2)} .$$

Umiditatea reținută numai în punctele de contact ale granulelor se numește umiditate pendulară. În această

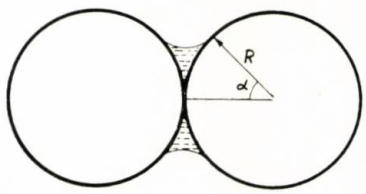


Fig. 2. Reținerea umidității între două sfere.

situație porozitatea stratului este ocupată în cea mai mare parte de faza gazoasă (fig. 3 *a*).

Umiditatea funiculară corespunde unui conținut de umiditate mai ridicat. Cantitățile de lichid reținute în punctele de contact cresc, se unesc și acoperă granulele, pe anumite porțiuni, cu o peliculă continuă. O parte din volumul golurilor rămîne ocupat de gaz (fig. 3 *b*).

Umiditatea de saturație este atinsă cînd tot volumul porilor intergranulari este umplut cu lichid (fig. 3 *c*).

Descrierea modelului

O granulă de material rigid posedă pori și capilare de diverse diametre, care pot comunica între ele și cu exteriorul. Se consideră că o granulă dintr-un astfel de material are suprafața exterioară și porozitatea saturate cu umiditate. În timpul uscării, se va îndepărta, în primul rînd, umiditatea de pe suprafața exterioară, și numai după aceea se va elimina umiditatea conținută de capilare.

Presiunea de vapori a unui lichid depinde de curbura suprafeței acestuia, dacă raza de curbură este comparabilă cu raza de acțiune a forțelor moleculare. Un lichid care udă pereții unei capilare formează un menisc concav. Presiunea de vapori de deasupra meniscului, dacă raza capilarei este suficient de mică, este mai mică decît cea de deasupra unei suprafețe plane. Dependența între presiunea de vapori, raza capilarei și proprietățile lichidului este dată de ecuația lui Thomson [4]:

$$p = p_0 \exp. \left[\frac{-2M\sigma}{\rho R T r} \right] .$$

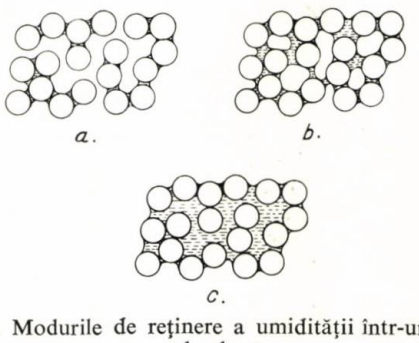


Fig. 3. Modurile de reținere a umidității într-un strat neadsorbant.

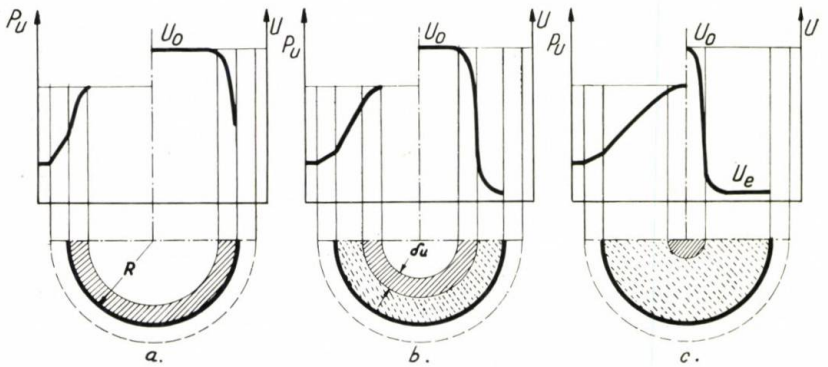


Fig. 4. Mecanismul uscării după modelul intermediar (general).

Granulele posedă capilare de raze diferite, deci presiunile de vapori la suprafața concavă a lichidului din capilare vor fi diferite. Umiditatea din capilarele cu rază mai mare se va îndepărta mai repede. Drept consecință a neuniformității evaporării lichidului în capilare, apare o zonă de uscare cu grosimea δ_u. Aceasta va fi cu atît mai mare cu cît distribuția razelor capilarelor va cuprinde un domeniu mai larg de valori.

Pot exista și alte cauze care duc la formarea unei zone de uscare, dintre acestea mai importante fiind: migrarea umidității în stare lichidă sub acțiunea forțelor de capilaritate și variația raportului dintre viteza transmiterii căldurii prin conductivitate termică în granulă și viteza de evaporare a umidității.

Între mecanismul uscării materialelor și mecanismul reacțiilor necatalitice solid — gaz există o analogie perfectă. Ca urmare, autorii au extins modelul propus pentru aceste reacții [7, 8] la procesul de uscare a unei singure granule.

Mecanismul îndepărtării umidității dintr-o granulă depinde de raportul dintre grosimea zonei de uscare δ_u și raza granulei R, în cazul granulelor sferice, sau, pentru granule de altă formă regulată, grosimea bucății L, măsurată după normala la suprafața de uscare:

$$\lambda_u = \frac{\delta_u}{R} \text{ sau } \lambda_u = \frac{\delta_u}{L}.$$

Grosimea adimensională sau relativă a zonei de uscare, λ_u, constituie criteriul de bază pentru stabilirea modelului după care decurge uscarea.

Pentru $0 < \delta_u < R$, grosimea relativă a zonei de uscare va fi $0 < \lambda_u < 1$ și uscarea va decurge în trei stadii distincte. În primul stadiu — de formare a zonei de uscare —, grosimea zonei crește continuu. Granula va conține zona de uscare la exterior și zona umedă la interior, (fig. 4 *a*). În momentul în care umiditatea pe suprafața exterioară a granulei atinge valoarea de echilibru, grosimea zonei de uscare este maximă, stadiul unu este terminat și începe stadiul al doilea. Primul stadiu este caracterizat printr-o viteză constantă de uscare. Procesul elementar determinant este difuziunea vaporilor prin filmul-limită exterior.

În stadiul al doilea, granula va fi formată din zona uscată la exterior, zona de uscare și zona umedă la interior, (fig. 4 *b*). Acest stadiu coincide cu modelul propus de T o e i și O k a z a k i [6]. Stadiul al doilea este stadiul de deplasare a zonei de uscare spre centrul granulei. Zona uscată se mărește, iar zona umedă scade. Viteza de uscare scade continuu, întrucît a apărut un nou proces elementar, difuziunea vaporilor prin capilarele granulei, care contribuie în mod esențial la creșterea rezistenței procesului global. Stadiul al doilea se termină în momentul în care zona umedă dispare, ceea ce înseamnă că frontiera interioară a zonei de uscare atinge centrul granulei (în cazul granulelor sferice).

În al treilea stadiu în granulă coexistă zona uscată la exterior și zona de uscare la centru (fig. 4 *c*). Grosimea zonei de uscare descrește continuu pînă la dispariție.

Granulele de dimensiuni mici sau bucățile subțiri pot satisface condiția $\delta_u > R$ sau $\delta_u > L$ care poate fi satisfăcută și de granulele mari, cînd raza capilarelor variază în limite largi ca ordin de mărime. În acest caz $\lambda_u = 1$ și uscarea va decurge după modelul omogen, care este un caz particular al modelului intermediar.

La modelul omogen se disting două stadii: de formare (fig. 5 *a*) și de dispariție a zonei de uscare (fig. 5 *b*). În primul stadiu, zona de uscare cuprinde întreaga granulă și umiditatea pe suprafața exterioară scade pînă la valoarea de echilibru. Atingerea umidității de echilibru marchează sfîrșitul stadiului unu și începutul stadiului doi.

În stadiul al doilea, granula este formată din zona uscată la exterior și zona de uscare interioară. Vaporii formați în zona de uscare vor difuza prin zona uscată și filmul-limită exterior spre masa agentului de uscare.

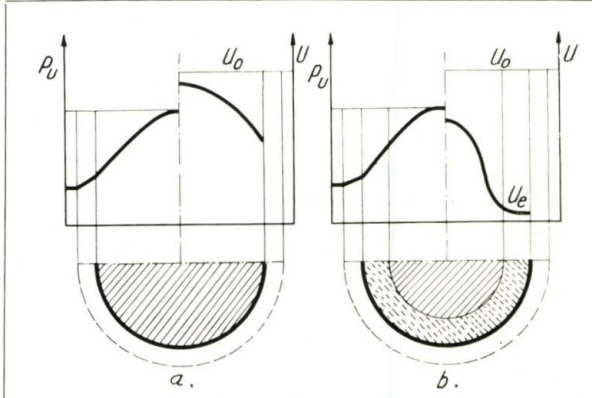


Fig. 5. Mecanismul uscării după modelul omogen.

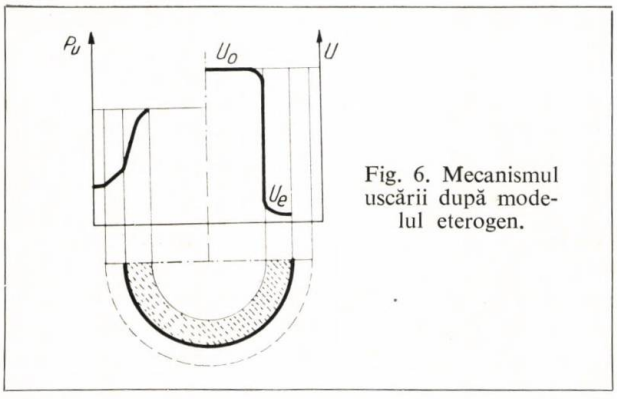


Fig. 6. Mecanismul uscării după modelul eterogen.

Un alt caz particular al modelului general al uscării se obține pentru $\delta_u = 0$, respectiv $\lambda_u = 0$. Acesta este modelul eterogen (fig. 6).

Se poate obține o zonă de uscare egală cu zero cînd corpul are toate capilarele de aceeași rază sau evaporarea are loc cu aceeași viteză în toți porii. În aceste condiții, evaporarea se produce pe o suprafață ce se deplasează spre interior, ceea ce este în concordanță cu modelul propus de T o e i și H a y a s h i [5] pentru stadiul al doilea de scădere a vitezei.

Uscarea după modelul eterogen decurge într-un singur stadiu — de deplasare a zonei de uscare. Viteza de uscare este în scădere în tot timpul procesului, deci nu există perioada de uscare cu viteză constantă. În granulă coexistă zona uscată exterioară și zona umedă interioară, despărțite de suprafața de evaporare.

Discuții

Au fost descrise un model general al uscării — modelul intermediar — și două cazuri particulare ale acestuia — modelul omogen și modelul eterogen. Primul stadiu al modelului intermediar sau al modelului omogen corespunde perioadei de uscare cu viteză constantă. Procesul elementar determinant este difuziunea vaporilor prin filmul-limită din exteriorul granulei. Evaporarea umidității are loc pe suprafața exterioară a granulei și în capilare, în apropierea suprafeței. Umiditatea suprafeței externe este mai mare decît cea de echilibru, și în această perioadă este posibil ca o parte din umiditate să migreze spre exterior în stare lichidă, sub acțiunea forțelor de capilaritate. În general, perioada de uscare cu viteză constantă nu prezintă particularități, cu excepția unor materiale la care poate lipsi.

Stadiul al doilea al modelului intermediar corespunde primei perioade de scădere a vitezei de uscare. În acest stadiu, rezistenței filmului exterior i se adaugă și rezistența la difuziune prin capilarele materialului. În primul stadiu de scădere a vitezei de uscare, rezistența la difuziune prin pori devine procesul elementar determinant. Zona de uscare se deplasează spre interior, grosimea zonei uscate și rezistența la difuziune prin pori cresc, ceea ce face ca viteza globală să descrească continuu. Această perioadă apare la uscarea corpurilor rigide poroase (plăci de faianță) sau a straturilor formate din granule rigide (nisip cuarțos).

În al treilea stadiu al modelului intermediar, grosimea zonei de uscare descrește, iar grosimea zonei uscate crește și, în consecință, viteza de uscare scade foarte mult. Efectul se traduce prin modificarea pantei dreptei de viteză sau prin apariția unui punct de inflexiune pe curba vitezei. De exemplu, curbele vitezei de uscare a straturilor de nisip cuarțos.

Stadiul de dispariție a zonei de uscare, conform modelului omogen, corespunde materialelor care au o singură perioadă de scădere a vitezei de uscare. Astfel de cazuri se întîlnesc la materialele sub formă de granule mici sau de bucăți subțiri și cu pori mari, cînd grosimea zonei de uscare este mai mare decît grosimea materialului ($\lambda_u = 1$). Se pot da ca exemplu pieile subțiri, plăcile ceramice subțiri etc.

Conform modelului eterogen, uscarea decurge într-un singur stadiu cu viteză continuu descrescătoare sau, eventual, există și o foarte scurtă perioadă de uscare cu viteză constantă, cînd se îndepărtează umiditatea de pe suprafața exterioară a materialului. Procesul decurge după acest model cînd grosimea relativă a zonei de uscare este egală cu zero ($\lambda_u = 0$), respectiv uscarea are loc pe o suprafață ce se deplasează spre interior, situată între zona uscată și cea umedă. În cazul acestor corpuri nu mai are loc migrarea umidității în stare lichidă. Procesul elementar determinant este difuziunea vaporilor prin porii materialului. Uscarea decurge după acest model în cazul materialelor coloidale și al unor materiale coloidalo-poroase. Pot fi date ca exemplu: aluatul de făină, pîinea de secară, țesăturile etc.

Analiza atentă a curbelor uscării în domeniul umidităților mici pune în evidență, în unele cazuri, o a treia perioadă de scădere a vitezei de uscare sau o nouă perioadă de uscare cu viteză constantă. Astfel de comportări s-ar putea datora contracțiilor care apar la unele materiale în timpul uscării, dar cauza de bază se consideră că este distribuția neuniformă a mărimii porilor în material, element ce nu a fost luat în considerație de către cercetători.

Modelele prezentate, asociate curbelor de distribuție a mărimii porilor, pot explica mecanismul uscării la toate materialele sub formă de granule individuale. Cu unele completări, mecanismul poate fi extins și la straturi de materiale formate din granule poroase sau lipsite de porozitate.

Cercetările experimentale efectuate cu privire la funcția de distribuție a porilor, au dus la concluzia că unele materiale posedă pori cu o singură rază predominantă, iar altele cu două raze predominante, (fig. 7, curbele 1 și 2). Din prima categorie fac parte granulele de silicagel, iar din categoria a doua —

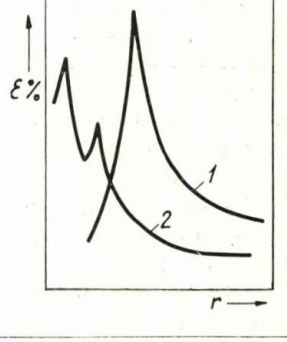


Fig. 7. Curbele de distribuție a porozității într-o bucată de material.

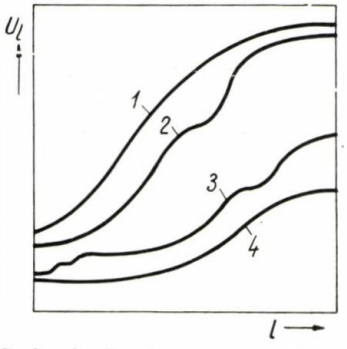


Fig. 8. Curbe de distribuţie a umidităţii locale în funcţie de distanţa de la suprafaţa de uscare.

granulele din Al_2O_3, care posedă raze predominante la 22 şi 41 Å [1].

Materialele care posedă o singură rază predominantă vor forma, într-un anumit stadiu al uscării, curbe de distribuţie a umidităţii locale cu un singur punct de inflexiune (fig. 8, curbele *1* şi *4*), iar cele cu două raze predominante, curbe cu două puncte de inflexiune (curba *2*). Aceasta se datoreşte evaporării sau migrării neuniforme a umidităţii în stare lichidă pe grosimea materialului. Cu cît razele predominante vor diferi mai mult ca ordin de mărime, cu atît punctele de inflexiune de pe curba de distribuţie locală a umidităţii vor fi mai depărtate. Variaţia în trepte a umidităţii locale şi dispariţia succesivă a acestor trepte, ca urmare a migrării zonei de uscare, poate duce la apariţia unor puncte de inflexiune pe curba vitezei de uscare, deci la apariţia unor noi domenii ale uscării.

În mod normal, pe curbele vitezei de uscare se pot distinge două sau trei stadii, separate prin puncte critice, în care dreapta îşi modifică panta sau are loc o trecere de la o dreaptă la o curbă, sau pe curbă apare un punct de inflexiune. În domeniul de scădere a vitezei de uscare pot să apară mai multe puncte de inflexiune din cauza punctelor de inflexiune de pe curbele de distribuţie a umidităţii locale. Deci, pot exista mai mult de două domenii de scădere a vitezei de uscare.

Modelul prezentat în această lucrare, corelat cu ajutorul curbelor de repartiţie a porozităţii, poate fi extins şi la uscarea straturilor de materiale granulare. Trebuie făcută diferenţiere între mecanismele de desfăşurare a procesului în funcţie de modul de contactare a agentului de uscare cu stratul de material granular. Agentul poate fi trecut pe deasupra stratului sau prin strat.

La trecerea agentului de uscare pe deasupra materialului, stratul poate fi considerat ca o „granulă" individuală. În cazul cel mai complex, al unui strat format din granule poroase, din punctul de vedere al dimensiunilor, vor exista două tipuri de porozităţi: porozitatea intergranulară, formată de golurile dintre granule, şi porozitatea intragranulară, formată de porii şi capilarele granulelor individuale. În acest caz este evident că porozitatea globală va poseda cel puţin două raze predominante. Dacă porozitatea intergranulară şi cea intragranulară conţin fiecare cîte două raze predominante, curba de distribuţie a porozităţii va fi de forma curbei 3 din figura 9. Partea din stînga a curbei prezintă două maxime şi se referă la porozitatea intragranulară, iar partea dreaptă are, de asemenea, două maxime şi se referă la porozitatea intergranulară. La uscarea unui strat care prezintă astfel de particularităţi, se obţine o curbă de distribuţie a umidităţii locale pe grosimea stratului, de forma curbei *3* din figura 8. Aceasta posedă patru puncte de inflexiune, ceea ce demonstrează că la uscarea unui astfel de material este posibil să apară în total patru perioade, din care trei perioade de scădere a vitezei de uscare. Punctele de inflexiune pe curbele de repartiţie a umidităţii locale şi perioadele uscării vor apărea distincte numai atunci cînd diferenţa dintre razele predominante ale porozităţii va fi suficient de mare şi cînd stratul de material este suficient de gros.

La uscarea unui strat format din granule poroase şi saturat cu lichid, se vor îndepărta, în primul rînd, umiditatea de saturaţie şi cea funiculară şi, în al doilea rînd, umiditatea pendulară şi cea din porii granulelor. Într-un astfel de caz, grosimea zonei de uscare va fi mare ($\lambda_u = 1$). Uscarea va decurge după modelul omogen, însă vor apărea între două şi patru perioade de uscare, în funcţie de numărul de maxime prezentat de curba de distribuţie a porozităţii. De obicei, perioada a treia de scădere a vitezei de uscare, dacă există, este foarte greu de pus în evidenţă din cauza erorilor ce se fac la măsurarea variaţiilor mici de umiditate.

Straturile formate din granule lipsite de porozitate intragranulară pot să posede, pentru porozitatea intergranulară, una sau două raze predominante, conform curbelor *1* şi *2* din figura 9. La uscarea acestor straturi, curbele de distribuţie a umidităţii locale vor avea una sau două puncte de inflexiune, curbele *4* şi, respectiv, *2* din figura 8. Uscarea va decurge cel mai probabil după modelul omogen, însă se vor putea distinge două sau trei perioade ale vitezei de uscare. Experimental, la uscarea straturilor neadsorbante s-a constatat existenţa a două perioade de uscare.

Uscarea straturilor fixe, străbătute de agentul de uscare, decurge după un alt mecanism. În stratul scăldat pe suprafaţă de agent, se formează o zonă de uscare în interiorul stratului după acelaşi mecanism ca la granulele individuale. În stratul de material străbătut de agent, zona de uscare din strat se formează datorită micşorării diferenţei dintre presiunea

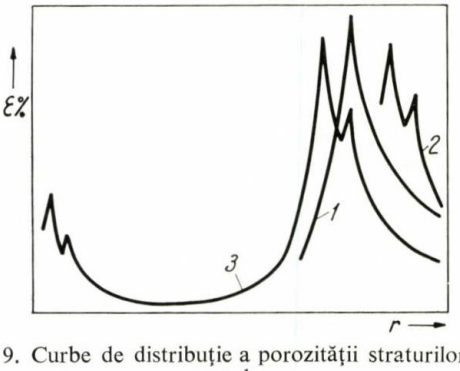


Fig. 9. Curbe de distribuţie a porozităţii straturilor de granule.

parțială a vaporilor la saturație și cea reală în curentul de gaz, deci ca urmare a micșorării capacității agentului de uscare de a prelua umiditatea. Zona de uscare se formează în capătul de intrare a agentului și avansează în sensul curgerii. Deci, vor exista o variație a umidității pe înălțimea stratului și o variație a umidității cu raza granulei. În lungul zonei de uscare din strat, fiecare granulă se va găsi în altă etapă a uscării. Uscarea va decurge în trei stadii:

— stadiul de formare a zonei de uscare în strat;
— stadiul de deplasare a zonei de uscare;
— stadiul de dispariție a zonei de uscare.

La straturile formate din granule lipsite de porozitate se îndepărtează numai umiditatea de pe suprafața exterioară și din punctele de contact. În acest caz se va forma numai o zonă de uscare în strat.

Straturile pot fi formate din granule cu aceleași dimensiuni sau cu dimensiuni diferite. La aceste straturi va apare o diferență între curbele de distribuție a porozității. Valoarea porozității depinde și de modul de aranjare a granulelor.

Mecanismul uscării materialelor coloidale este asemănător cu cel al materialelor rigide, dar apar unele fenomene noi, dintre care cel mai important este contracția corpurilor, care poate duce la modificarea rezistențelor procesului. Uscarea acestor materiale are loc pe o suprafață ($\delta_u = 0$) care migrează în profunzimea materialului. Curba vitezei de uscare este lipsită de perioada constantă.

Viteza de uscare este influențată într-o mare măsură de temperatură. Lâkov [2] și foarte recent Toei și Okazaki [6] au determinat pe cale experimentală curbele de repartiție a temperaturii în interiorul unei bucăți de material supus uscării. În timpul perioadei de uscare cu viteză constantă, temperatura materialului nu variază, dar apare un gradient de temperatură pe grosime. Scăderea temperaturii în profunzimea materialului demonstrează că evaporarea umidității are loc și în interiorul acestuia, deci confirmă existența unei zone de uscare.

Temperatura materialului și viteza de uscare depind și de condițiile hidrodinamice ale agentului. La viteze mari ale acestuia, în perioada de uscare cu viteză constantă temperatura materialului va fi egală cu temperatura termometrului umed. În perioadele cu viteză descrescătoare, temperatura crește și, evident, are o acțiune pozitivă asupra vitezei procesului. La viteze mici ale agentului de uscare, temperatura materialului va fi mai mică decît temperatura termometrului umed.

Notații

A — suprafața de uscare, m².
K_1 — primul punct critic.
K_2 — al doilea punct critic.
l — distanța de la suprafața de uscare, m.
L — grosimea materialului, m.
M — masa molară.
f_{co} — forța de coeziune, N.
p — presiunea de vapori pe suprafețe curbe, N/m².
p_0 — presiunea de vapori pe suprafețe plane, N/m².
p_u — presiunea parțială a vaporilor de apă, N/m².
R — raza granulei sau constanta gazelor, m sau j/kmol, °K.
r — raza de curbură a suprafeței lichidului în capilară, m.
T — temperatura absolută, °K.
u_0 — umiditatea inițială a materialului, kg/kg.
U'_c — prima umiditate critică, kg/kg.
U''_c — a doua umiditate critică, kg/kg.
u_e — umiditatea de echilibru, kg/kg.
u_1 — umiditatea locală a materialului, kg/kg.
W — cantitatea de umiditate îndepărtată, kg.
τ — timpul de uscare, h.
α — unghi.
δ_u — grosimea zonei de uscare, m.
ε — porozitatea.
λ_u — grosimea relativă a zonei de uscare.
ρ — densitatea lichidului, kg/m³.
σ — tensiunea superficială a lichidului, j/m².

Bibliografie

1. Ioffe, N. și Pismen, L. M., Cataliza eterogenă în ingineria chimică, Ed. tehnică, București, 1967, p. 361.
2. Lâkov, A. V. Teoria sușki, Moskva, 1968.
3. Newitt, D. M., și Conway, J. M., În: Trans. Inst. Chem. Engrs., **36**, nr. 6. 1958, p. 422.
4. Niac, G. Chimie fizică, Ed. didactică și pedagogică, București, 1966, p. 464.
5. Toei, R. și Hayashi, S. Memoirs of the Fac. Eng., Kyoto Univ. **25**, 1963, p. 457.
6. Toei, R. și Okazaki, M. În: J. Eng. Fiz. **19**, nr. 3, 1966, p. 464.
7. Tudose, R. Z., În: Bul. Inst. Polit. Iași, SN, XVI, Fasc. 1–2, 1970, p. 241.
8. Tudose, R. Z., În: Génie Chimique, **104**, nr. 2, 1971. p. 236.

I. C. Răducanu

Asupra unor aspecte teoretice și aplicative privind studiul electrochimic al mediilor topite

Cercetările moderne recente privind procesele de electrod și proprietățile termodinamice și de transport ale amestecurilor de săruri topite [1—32] au contribuit substanțial la aprofundarea cunoștințelor actuale privind fenomenele complexe care au loc la electroliza mediilor topite.

Pe măsură ce se stabilesc noi relații între diversele proprietăți ale electroliților topiți (densitate, viscozitate, conductivitate electrică, tensiune superficială, expansivitate, transport, difuziune etc.) și caracteristicile energetice și cinetice ale proceselor de electroliză, se pot obține realizări spectaculoase în acest domeniu.

Este cert că electroliza mediilor formate din amestecuri de săruri topite, prin specificul ei de a utiliza temperaturi relativ ridicate, implică o serie de dificultăți experimentale. Pentru confecționarea dispozitivelor de studiu, literatura de specialitate citează utilizarea unor materiale speciale care să aibă mare stabilitate chimică și electrochimică. Astfel, pentru halogenurile, azotații și sulfații alcalini de Li, K, Ag, Cd, Cu, Pb, Tl, Zn se utilizează, în funcție de temperatură și de durată, materiale cum sînt: supermax, pyrex, cuarț, hastolloy C, vycor, iar pentru unele metale, ca, de exemplu: Cd, Ga, In, K, Pb, Rb, Zn se utilizează pyrex. Pentru In (la 820°C) și pentru Sn (la 590°C) cuarț, iar pentru Li (între 300 și 630°C) oțel inoxidabil [7]. Ca regulă generală, atacul asupra materialului respectiv crește cu ridicarea temperaturii. Pentru confecționarea elementelor de încălzire se indică rezistențe din nichel — crom, kanthal, benzi din molibden etc. [5].

a. Au fost înregistrate progrese însemnate și în ceea ce privește utilizarea unor *electrozi de referință* pentru topituri, electrozi a căror reproductibilitate de $\pm$ 5 — 10 mV este socotită drept remarcabilă [33—40].

Astfel, au fost propuși, în funcție de tipul joncțiunii, al solventului și de intervalul de temperatură, următorii electrozi de referință [5—12b], [33—36]* (tabela 1).

Se citează, de asemenea, sisteme de electrozi dubli de referință pentru celulele cu carbonați topiți și electrolit imobilizat (tabela 2).

b. *Potențialul de joncțiune lichidă* ($Ej.l$), pentru un aranjament de tipul $M|MX$ (soluție diluată în topitură) / (diafragmă) este dat de formula [33, 34, 41]:

$$Ej.l = -\frac{RT}{F}\int_A^B \sum_{i=1}^{n} \frac{t_i}{z_i}\, d \ln a_i \to 0 \qquad (1)$$

unde:

A,B reprezintă două substanțe electrolitice;
n — numărul total al diferitelor specii ionice;
z_i — valența;
t_i — numărul de transport al ionului i;
a_i — activitatea ionului considerat.

Mulți electrozi de referință se apropie de această condiție și pe această bază qvasitermodinamică poate fi făcută o comparație între sistemele de electrozi în aceeași sare topită, iar datele termodinamice pot fi deduse cu o certitudine considerabilă.

Tabela 1

Nr. crt.	Electrodul de referință	Nr. crt.	Electrodul de referință
1	$Ag/AgCl/Cl^-$	7	$C(X_2)/X^-$ unde X=Cl, Br, I
2	$Ag/AgNO_3/NO_3^-$	8	$C(O_2)$/oxid/criolit
3	$Ag(s)/AgI(1)/I_2$	9	Na în Hg (sau Sn)/sticlă ce conține Na^+
4	$Pt/PtCl_2/Cl^-$	10	$Pb/PbCl_2/Cl^-$
5	$Pt(O_2)$/oxizi/SO_4^{2-}	11	$Zn/ZnCl_2/Cl^-$
6	$Pt(O_2,CO_2)/CO_3^{2-}$	12	$Al/AlCl_2$, NaCl, KCl/Cl^-
		13	$Al/AlF_3/F^-$

Tabela 2

Nr. crt.	Electrodul de referință	Temperatura, °C	Bibliografie
1	$Au/Li_2CO_3 + Na_2CO_3 + K_2CO_3$ (pastă)	la 650	[37]
2	Pt/Pt^{2+} (Me^{3+} /Me^{2+})/ LiCl—KCl (redox) unde Me=Sm, Eu, Yb	la 450	[38]
3	Ag/Ag^+; I_2/I^- în $NaNO_3$—KNO_3	(eutectic la 250)	[39—40]
4	Pt/Pt^{2+} (Cr^{3+}/Cr^{2+})/ LiCl—KCl	topit la 450	

* Indicații amănunțite privind construcția, joncțiunea (diafragma), solventul și intervalul de temperatură, pentru electrozii de referință utilizați în studiul electroliților topiți, pot fi găsite în lucrările [5, 33].

La confecționarea unor asemenea electrozi de referință un rol hotărîtor îl are diafragma, a cărei alegere este determinată de temperatură și de natura corosivă a topiturii.

c. Măsurătorile de *conductivitate electrică* a sistemelor de săruri topite și dependența conductivității de temperatură prezintă un interes deosebit, deoarece acestea furnizează informații privind:

— natura speciei conducătoare;
— existența ionilor complecși;
— electrovalența sau covalența sistemului dat;
— structura și forțele intermoleculare în topituri;
— gradul de disociere.

Dacă aceste informații sînt corelate cu proprietățile de transport (viscozitate, difuziune și conductivitate termică) și coeficienții lor de temperatură, este posibil să se capete informații cu privire la mecanismul procesului de transport în cadrul rețelei gvasicristaline a substanței respective, forțele moleculare ale cîmpului și mișcarea moleculară.

Valorile conductivității electrice au fost utilizate drept criterii de clasificare a substanțelor (ionice, parțial ionice sau moleculare), corespunzătoare grupelor sistemului periodic.

Conductivitatea echivalentă (Δ) și viscozitatea (η) sînt exprimate prin ecuații de următoarea formă:

$$\Delta = A_{\Delta} \cdot \exp\,(-E_{\Delta}/RT) \qquad (2)$$

și, respectiv:

$$\eta = A_{\eta} \cdot \exp\,(E_{\eta}\,/\,RT) \qquad (3)$$

unde E_{Δ} și E_{η} reprezintă energiile de activare pentru conductivitatea echivalentă și, respectiv, pentru curgerea vîscoasă. Pentru halogenurile alcaline, privite în general ca fiind total disociate în stare topită, s-a constatat că $E_{\eta} > E_{\Delta}$; raportul $E_{\eta}\,/\,E_{\Delta} = 2—5$. Acest fapt a fost explicat prin modificarea configurației implicate în cele două procese de transport. Curgerea vîscoasă necesită, probabil, participarea egală a celor două tipuri de ioni și, deci, este guvernată, în primul rînd, de speciile mai mari; conductivitatea este asociată în mare măsură cu deplasarea speciilor mici, respectiv cationii în cazul halogenurilor alcaline [7]. Prin intensificarea interacțiunii anion-cation este posibil un efect de cooperare în mecanismul de conductivitate [8b]. În cazul curgerii vîscoase în săruri binare topite se admite că participă perechi de ioni alcătuiți dintr-un cation și un anion [11a].

Studiul sistemelor formate din medii de topituri prezintă, prin urmare, o importanță teoretică deosebită, deoarece aceste sisteme formează o clasă specială de lichide care se caracterizează prin prezența forțelor coulombiene care acționează pe distanțe mari.

d. *Cupluri (pile) galvanice formate din electrozi speciali și electroliți cuprinzînd amestecuri de substanțe în stare topită.* În tabela 3 sînt prezentate cîteva cupluri galvanice pentru o serie de sisteme de substanțe (săruri sau oxizi) aflate în stare topită, sisteme care au aplicații interesante în tehnică.

Din tabelă rezultă că studierea cuplurilor prezentate a permis să se determine, printre altele, următorii parametri:

— proprietățile termodinamice (ΔG, ΔH, ΔS) la formarea unor compuși;
— activitatea și coeficientul de activitate al unui component dat;
— coeficientul de (inter) difuziune a unor metale în topituri [10];
— solubilitatea unui metal în contact cu aliaje lichide;
— caracteristicile electrice ale unor pile formate din amestecuri de topituri etc.

Cîteva aspecte aplicative

Electrodepunerea unor metale refractare. În ultimul timp s-a acordat un interes considerabil electrolizei sistemelor formate din medii de topituri, datorită *importanței practice* deosebite pe care aceasta o are în următoarele domenii:

— extragerea și purificarea metalelor [46];
— tehnologia energiei nucleare;
— pilele de combustie pentru obținerea puterii electrice;
— chimia sticlei și a zgurilor.

Aplicații la care se adaugă:

— depunerea electrolitică a depozitelor coerente de metale refractare: Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Zr, Hf [42—43], Ti, U, Th, Ce [44];
— dizolvarea anodică a argintului în topituri de azotați alcalini [44, 45];
— obținerea pulberilor electrolitice de: Ti, Zr, U, Th, Mo, Nb, Ta, W, V etc. [46];
— depunerea galvanică a staniului lucios [47, 49].

Acumularea de noi date privind electroliza mediilor topite a permis stabilirea potențialelor de descărcare a unor ioni metalici din topituri, de exemplu din LiCl—KCl la 450°C, pe electrozi din platină sau grafit [50].

S-a studiat capacitatea diferențială pentru următoarele tipuri de electrozi: Pb/NaX; Pb/KX, unde X = Cl, Br, I, la 800°C. Asemenea studii au fost efectuate și pentru alte metale cum sînt: Al, Sb, Bi, Cd, Ga, In, Ag, Te, Tl, Sn [51], pentru care se consideră la fel prezentă adsorbția specifică pe electrod a ionilor dizolvați în topitură.

Supratensiunea, care apare pe electrozii de nichel, în fluoruri topite, a fost studiată în sistemele: NiF_2—KF, LiF—NaF—KF, NaF—KF și LiF—KF (aflate la compoziția eutecticului), cu ajutorul metodelor galvanostatice, potențiostatice și voltametrice, pentru intervalul de temperatură cuprins între 450 și 800°C [52]. În topituri libere de oxid nu s-a constatat prezența unei supratensiuni pentru reacțiile catodice și anodice. S-a observat, totuși, că nichelul se comportă ca un „electrod cu strat acoperitor" în prezența urmelor de oxizi adăugați în topitură, sub formă de NiO, sau rezultați prin hidroliza apei reziduale în topitură. Se consideră că stratul de acoperire superficială (Ni/NiO) are o comportare semiconductoare datorită compoziției sale nestoechiometrice. Stratul de NiO provine din reacția următoare:

$$Ni + Ni_3O_4 \rightleftarrows 4\ NiO \qquad (2)$$

pentru care:

$$\Delta G_{550°C} = -9 \pm 0{,}46\ \text{kcal/mol.}$$

Tabela 3

Nr. crt.	Cuplul galvanic	Temperatura	Observaţii (mărimea determinată)	Bibliografie
1	$U,UF_3(s)/CaF_2(s)/UF_3$, UC_2, C (U_2C_3)	700—900°C	S-au determinat prin măsurarea t.e.m., entapiile de formare electrochimică a compuşilor UC_2 şi U_2C_3	[13a]
2	$Pt/U,UI_3(s)/NaI(s)/AgI(s)/Pt$	220—370°C	Idem, pentru compusul UI_3	[13b]
3	$Zn(l)/KCl + LiCl + ZnCl_2/Zn + Me$ în Pb (aliaje lichide)	450—650°C	Activitatea zincului şi parametrii de interacţiune termodinamică între Zn şi Me = Sb, Bi, Cd în Pb topit	[14]
4	$Pt/NiO/(p'_{O_2})/ZrO_2 + /NiO(p''_{O_2})/Pt$ CaO	800—1100°C	Conductivitatea electrică şi t.e.m. a NiO policristalin (în funcţie de presiunea parţială a oxigenului) care este cunoscut ca un semiconductor cu un deficit de metal	[15]
5	$Mg/LiCl—KCl/Cu_2O$	425°C	Caracteristicile electrice la descărcarea unor asemenea pile termice	[16]
6	$Ni/NiCl_2$, MCl/Cl_2, C (M = K, Na, Li)	pînă la 900°C	— proprietăţi termodinamice — studiu preliminar cu o celulă de formare: $Ag/AgCl/Cl_2,C$ — solvent: NaCl—KCl (1:1) — electrod de referinţă Ag/AgCl/, MCl//	[17]
7	$Na/N\grave{a},Na^+$, e, X^- ⁞⁞ $N\grave{a}$, Na^+, e, X^-/Na în Bi 12 (1,2 — două faze limită)	858°K	Viteza procesului de descărcare a pilei de concentraţie este cauzată de dizolvarea şi ionizarea atomilor de metal alcalin în topitură: $Na \rightleftarrows Na^+ + e$	[18]
8	(—) M_1, $M_1O/CaO—ZrO_2/M_2O$, $M_2(+)$	884—1376°K	Proprietăţi termodinamice ale oxizilor de Fe, Ni, Pb, Cu şi Mn prin măsurarea t.e.m.	[19]
9	Celule electrochimice, stare solidă bazate pe conductivitatea ionică a unor compuşi ceramici ($E = 0,6 \div 1,1$ V)	300 — 500°C	Ex. 1: (reacţie globală) $V^{5+} + Ti^{3+}\cdot Na^+ \rightarrow V^{4+}\cdot Na^+ + Ti^{4+}$ Ex. 2.: $(e+Na^+) \xrightarrow[anod]{} (e+Na^+)_{catod}$	[20]
10	W-Sn, Hg (sol. I)/$SnCl_2$(1)/Sn, Hg (sol. II)—W	520—570°K	t.e.m. la temperatura constantă creşte cu mărirea fracţiei molare (0,001—0,128) a staniului	[21a]
11	W-Cd, Au(1)/CdI_2(1)/Cd(1)—W	673, 773°K	1. Solubilitatea cadmiului în aliaje lichide de Cd în prezenţa a mici cantităţi de Au (0,001—0,021 fracţii molare) 2. Randament anodic de dizolvare	[21b]
12	Ag/AgBr/Au	394°C	S-a determinat printr-o metodă electrochimică coeficientul de difuziune a Ag în aliaje de Ag-Au, prin măsurarea curenţilor-limită de difuziune într-o celulă cu electrolit solid ($D_{Ag/Ag—Au} = 10^{-14}$ cm²/s)	[22]
13	$M_1/M_1X/M_2X/M_2$ Amalgam I/$PbBr_2$/Amalgam II $M/MX/X_2$ $X_2/MX/Cl_2$ Ag/AgI/Y	200°C	M_1 = Pb M_2 = Ag; X = Cl X = Cl, Br X = Cl, Br; M = Ag, Pb Y = S, I_2, Ta, Pt, C, V_2O_5 etc. Au fost determinate caracteristicile electrice	[23]
14	$Pt,Fe\text{-}Fe_xO/ZrO_2+/aer(p_{O_2}=0,18at)$, Pt CaO	540—1200°C	S-au determinat funcţiile termodinamice pt. sistemul Fe/oxigen, iar prin titrare coulometrică s-au determinat fazele-limită	[24]

(continuare) **Tabela 3**

Nr. crt.	Cuplul galvanic	Temperatura	Observaţii (mărimea determinată)	Bibliografie
15	aer/Pt/ThO_2 (Y_2O_3)/ZrO_2 (CaO)/Pt/aer O_2 (1atm)/idem Fe, $Fe_{1-x}O$/idem Mn, MnO/idem	700—1100°C	1. Celulele cu aer sau O_2 au o t.e.m. care creşte cu temperatura 2. Celulele cu oxizi de fier sau de mangan au o t.e.m. care scade cu temperatura	[25]
16	Pt/NiO, $Li_2O(x_2)$ ⁞⁞ α—Li_2SO_4 ⁞⁞ NiO, $Li_2O(x_1)$/Pt	570—800°C	1. S-au determinat activitatea şi coeficientul de activitate 2. Între 600 şi 800°C, t.e.m. creşte cu conţinutul de litiu 3. $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{x_1}{x_2}$; (x_1, x_2 sînt proporţiile atomice ale litiului în cele două compartimente ale electrozilor)	[26]
17	Bi(1)/$BiCl_3$ în LiCl + KCl/Bi — Te	655, 700, 766°K	Sistemele de aliaje Bi — Te au fost studiate prin măsurători de t.e.m., titrare coulometrică, difracţie cu raze X şi analiză termică diferenţială (Faza-limită o constituie compusul Bi_2Te_3)	[27]
18	Au/CO/CO_3^{2-}/CO_2, O_2/Pt ± (CO_2)	510—800°C	Solvent: eutecticul ternar Li_2CO_3—Na_2CO_3—K_2CO_3 1. t.e.m. creşte cu temperatura în celula cu CO + CO_2 şi scade cu temperatura în celula care conţine numai CO 2. Electrodul de referinţă: Pt/CO_2, CO (raport mol. 2/1)	[28]
19	Pt, O_2(g)/$x$$NaNO_3$ ⁞⁞ $NaNO_3$-KNO_3, 1-$x$$KNO_3$ ⁞⁞ echimolar Electrod indicator 1,0m $AgNO_3$/Ag Electrod de referinţă	290—300°C	1. E scade cu raportul $x = Na^+/K^+$ în azotaţi alcalini topiţi în intervalul de temperaturi de la 290—360°C 2. E scade cu temperatura pentru un raport constant. Ex. $x = 0{,}23$ { $E = 0{,}655$ V la 290°C; $E = 0{,}64$ V la 360°C	[29]
20	Pt/Fe, Fe_xO/El-lit ⁞⁞ SiO_2, $TaSi_2$, Ta_5Si_3/Pt Oxid	900—1100°C	Din măsurătorile de t.e.m. s-au determinat energiile libere standard de formare a compuşilor Ta—Si, la 1300°K *Obs.* Electrodul de oxid solid poate fi utilizat la măsurarea energiilor de formare a siliciurilor metalelor refractare	[30]
21	(—)Cu/Pt/C/Ag/AgX(l)/X_2, C/Pt/Cu(+) temp. camerei temp. camerei (A) C/Ag/AgCl(l)/Cl_2, C sau C/Ag/AgX(l)/X_2, C } (B)		Celulă neizotermică (A) Celulă izotermică (B) X_2 = halogen (Cl_2, Br_2, I_2) AgCl (478—731°C) AgBr (447—743°C) AgI (558—730°C) 1. Din măsurătorile de t.e.m. s-au dedus mărimile termodinamice. 2. Se formează în sistem ioni de tipul Ag_2^+, X_3^-	[31]
22	Cl_2/AgCl/Ag (+) C, Cl_2/AgCl/C (—) (+) C/AgCl/Ag (—)	100—425°C	1. Măsurarea t.e.m. a permis calculul datelor termodinamice 2. Conductivitatea electronică a cristalelor de AgCl, care conţin cationi bivalenţi de Cd^{2+} ca impuritate	[32]
23	(—) Sn/$SnCl_2$—KCl—($ZnCl_2$)/M (+)	250—325°C	M = Fe, Cu, alamă S-a determinat variaţia t.e.m. în timp şi rezistenţa totală a celulei în funcţie de temperatură	[48]
24	(—) Fe/(Sn^{+2}/Sn)/$SnCl_2$— KCl($ZnCl_2$)/(Sn^{2+}/Sn^{4+})/C (+)	225—350°C	1. Între 225 şi 287,5°C $E = 0{,}4494 - 0{,}4.10^{-3}$ (T-225) V 2. Între 287,5 şi 350°C: $E = 0{,}4245 - 1{,}6.10^{-3}$ (T-287,5) V	[49]

respectiv:

$$\Delta G_{800°C} = -16 \pm 0{,}46 \text{ kcal/mol.}$$

Ni_3O_4 se formează în urma unui proces anodic:

$$3\ NiO + O^{2-} \rightarrow Ni_3O_4 + 2e \qquad (3)$$

Prin electroliza sărurilor topite se pot obține, de asemenea, și compuși de felul GaP, sub formă de cristale singulare, pe un suport din silicon. Se obțin depuneri de GaP, a căror grosime atinge 100 μ, din următorul sistem: $NaPO_3$—NaF—Ga_2O_3, la 800°C și 50 mA/cm². Depozitele de fosfură de galiu au proprietăți semiconductoare atît tip —*p* sau tip —*n*, dacă se adaugă în topitură mici cantități de ZnO sau Na_2SeO_4. La fel se pot obține depozite de AlP și ZnSe, fapt care arată că electroliza mediilor topite poate fi utilizată, printre multiplele ei posibilități, și la sinteza multor compuși semiconductori [55].

Argintul a fost depus electrolitic sub formă dendritică din topituri (AgCl—LiCl—KCl), la temperatura de 450°C [44, 53], și studiat în privința mecanismului de nucleație [54].

În cele ce urmează atenția autorilor a fost atrasă de unele realizări cu caracter original (citate în literatura de specialitate), care vor fi trecute, pe scurt, în revistă.

Ne vom referi la procesul de *electrodepunere* a *unor metale refractare* și ușor pasivabile: Cr, Ti, Zr, Nb, Ta și Mo, care, după cum se știe, prezintă o stabilitate chimică foarte ridicată într-o serie de medii chimic agresive.

1. Cromul depus electrolitic a fost aliat cu litiul, printr-o reacție electrochimică, în fluorură de litiu topită, cînd se obține un aliaj Cr-Li. Acest aliaj a fost oxidat ulterior, în intervalul de temperatură de la 1100 la 1350°C, cînd s-a constatat o lege parabolică de oxidare atît în aer, cît și în oxigen. Alierea cromului cu litiul are trei efecte, utile pentru practică, și anume:

— micșorează considerabil viteza de oxidare;
— îmbunătățește rezistența la fisurare termică;
— mărește rezistența la formarea nitrurii în timpul oxidării în aer [56 a].

Acoperirile bogate în litiu au fost depuse electrolitic și pe metale, cum sînt: Ag, Cu, Pt, Ni și Cr, utilizînd LiF topită și anod de grafit, la 900—1100°C, timpul de electroliză variind între 10 și 360 min. Randamentul de curent, care depinde foarte mult de natura metalului care se acoperă, poate atinge valoarea de 100% la platină și numai 1% la crom și nichel. Acoperirile obținute pe probe din cupru și argint par a fi formate din soluții solide de litiu cu metalul substrat, pe cînd acoperirea pe platină este formată dintr-un compus metalic de tipul $LiPt_2$ [60 b].

2. Sub aspect aplicativ, deosebit de importante sînt studiile privind separarea *titanului* din amestecul ternar K_2TiF_6—NaCl—KCl sau (+) Pt/$TiCl_3$—LiCl—KCl/W (—), a uraniului, zirconiului, ceriului, și *thoriului*, de exemplu, din sistemul [44, 46]:

Th/$ThCl_4$, LiCl—KCl sticlă LiCl—KCl, AgCl/Ag.

3. Pentru cazul *zirconiului* s-a pus în evidență, în sistemul NaF—LiF—ZrF_4, existența unor compuși ionici de tipul $(ZrF_7)^{-3}$ în solvenți, ca, de exemplu, KF—LiF (în care complexarea și ordonarea sînt mai puternice) și NaF—LiF, și a ionului $(ZrF_5)^{-1}$ prezent numai în primul solvent. Un alt ion complex $(ZrF_6)^{-2}$ are o configurație stabilă numai în stare solidă. Studiile privind tensiunea superficială (la 750—850°C sub atmosferă de argon) au arătat că izoterma de adsorbție Gibbs se aplică și în acest caz [57]:

$$\frac{d\sigma}{d \ln C_i \cdot \gamma} = -RT\,\Gamma_i \qquad (4)$$

unde:

σ este tensiunea superficială (sau energia liberă superficială);
C_i — concentrația în masa electrolitului;
γ — coeficientul de activitate;
Γ_i — concentrația superficială de exces a unei specii ionice.

4. *Niobiul* poate fi depus electrolitic sub formă de depozite coerente și la fel și alte metale refractare, cum sînt: Cr, Mo, W, V, Ta, Zr, Hf, cît și aliajele lor, prin electroliza în stare topită a unor sisteme de fluoruri.

Electrolitul care are compoziția următoare: KF(26,2%) + LiF(10,5%) + NaF (47%) + K_2NbF_7 (16,2%) a permis separarea catodică a niobiului, la temperaturi de 775°C și densitatea de curent de 50 mA/cm² [42a].

5. *Tantalul* a fost depus electrolitic din medii de fluoruri topite, ca, de exemplu, LiF + NaF + KF, în care s-a dizolvat K_2TaF_7, la temperaturi cuprinse între 650 și 850°C.

Procesul de depunere electrolitică a tantalului constă în acest caz din două trepte:

$$(TaF_7)^{-2} + 3\ e \rightarrow TaF_2(s) + 5\ F^- \qquad (5)$$

și:

$$TaF_2(s) + 2\ e \rightarrow Ta + 2\ F^- \qquad (6)$$

(reacție puternic ireversibilă).

Coeficientul de difuziune al ionului pentavalent de tantal ($D_{Ta^{5+}}$) are valoarea de $1{,}5.10^{-5}$ cm²/s la 750°C. Această valoare scăzută a coeficientului de difuziune și valoarea relativ mare a energiei de activare (8,5 kcal/mol, între 650 și 850°C) indică un număr mare de coordinație al ionului care se reduce, și anume $(TaF_7)^{-2}$ [58].

Au fost efectuate, de asemenea, studii comparative privind procesul de electrocristalizare a tantalului și niobiului prin amestecuri de fluoruri topite [59], de tipul KF + K_2MeF_7, unde *Me* = Ta sau Nb, studii din care se desprind următoarele concluzii:

— o creștere a conținutului de K_2MeF_7 în baie determină o scădere considerabilă a randamentului de curent, mai ales în cazul niobiului;

— randamentul de curent crește, în general, cu densitatea de curent;

— cînd durata electrolizei se mărește, randamentul de curent descrește și crește în același timp mărimea cristalelor metalice;

— mărimea cristalelor descrește regulat cînd temperatura crește, în timp ce randamentul de curent trece, în jur de 900°C, printr-un maxim.

O parte din depozitul catodic este îndepărtată printr-o reacție chimică, datorită agitării băii, dînd naștere unor specii de ioni cu valență mai mică. Acești ioni sînt apoi reoxidați la anod, sau pot parti-

cipa în procesul catodic, fenomen mult mai intens la niobiu decît la tantal, pentru aceeași baie.

Un studiu interesant a fost consacrat determinării vitezei de dizolvare a unui disc rotativ de tantal în staniu topit [60]. Dizolvarea a fost condusă în condițiile curgerii laminare ($Re = 10^3$—10^5), pentru temperaturi cuprinse între 800 și 1200°C. Coeficientul de difuziune a tantalului, în staniu lichid (D_{Sn}^{Ta}), a fost măsurat între 500 și 1100°C.

La temperatura de 1100°C, cînd concentrația de saturație atinge valoarea de 134 μg Ta/g Sn, pentru $Re = 5{,}59 \cdot 10^4$, $D_{Sn}^{Ta} = 6{,}0 \cdot 10^{-5}$ cm²/s, iar pentru $Re = 2{,}82 \cdot 10^3$, $D_{Sn}^{Ta} = 7{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. Cu creșterea temperaturii, se mărește oarecum cantitatea de tantal care se dizolvă în staniu lichid, iar coeficientul de difuziune se modifică, însă, numai în măsură foarte mică.

6. *Molibdenul* se poate depune electrolitic din următoarele sisteme de săruri topite: K_3MoCl_6 — NaCl—KCl, cînd se obține, pe un substrat de grafit sau oțel inoxidabil, o depunere aderentă și groasă de pînă la 0,4 mm. Condițiile de lucru sînt: temperatura 900°C, densitatea catodică de curent aproximativ 9,3 A/dm², cînd rezultă un randament de 80—99%. (Se va menționa totuși faptul că dintr-o asemenea baie rezultă vapori corosivi care pot difuza prin grafitul care protejează corpul metalic al celulei, atacîndu-l cînd electrolitul poate fi contaminat).

Asemănarea chimică a molibdenului cu a tungstenului (W) și prepararea cu succes a acoperirilor de tungsten din electroliți cu metaborați au sugerat folosirea unui electrolit similar, în stare topită, pentru acoperirea cu molibden, și anume: $NaLiB_2O_4$—$NaLiMoO_4$—MoO_3. Acoperirile groase de circa 0,4mm au fost depuse pe inconel, oțel inoxidabil, nichel, cupru și grafit, la 3—6 A/dm² și 900°C, sub atmosferă de argon. Se obțin depozite de bună calitate, cînd conținutul electrolitului în molibden este de 1—3,3%. Depunerile au un aspect lucios și sînt aderente.

La temperatura de 900°C, cînd $i_c = 3{,}2$ A/dm², $U_b = 0{,}13$ V, iar pentru $i_c = 12{,}5$ A/dm², $U_b = 0{,}45$ V.

Randamentul de curent crește cu temperatura la o densitate de curent constantă (6,2 A/dm²).

Tabela 4

Nr. crt.	Temperatura, °C	Randamentul de curent, %	U_b, V	Grosimea, μ
1	825	5,71	0,32	5
2	875	99	0,30	65
3	900	101,8	0,22	71

Datele din tabela 4 au fost obținute pe un catod rotativ din inconel, la 250 rot/min [61].

Concluzii

Din cele prezentate rezultă următoarele:

1. Din studierea unor cupluri galvanice, formate din amestecuri binare sau ternare de substanțe (săruri sau oxizi) aflate în stare topită, se pot determina:

— proprietățile termodinamice la formarea în topitură a unor compuși;

— activitatea și coeficientul de activitate;

— solubilitatea unui metal în contact cu un alt metal (sau aliaj) topit;

— caracteristicile electrice (tensiunea electromotoare, intensitatea debitată, rezistența internă etc.) ale unor pile electrice termice formate din amestecuri de săruri topite și electrozi speciali.

2. Electroliza, în condiții speciale, a unor amestecuri de săruri topite în care s-a dizolvat o serie de substanțe ce conțin ioni, ce se pot descărca la catod, face posibilă obținerea unor depozite aderente, relativ groase (uneori lucioase) formate, după caz, din:

— metale pure (de exemplu, metale refractare);

— aliaje (de exemplu, Cr—Li sau aliaje formate din metale refractare);

— compuși cu proprietăți speciale semiconductoare (de exemplu, GaP, AlP, ZnSe).

3. În general, la electroliza mediilor topite tensiunea la borne are valori scăzute și, de asemenea, supratensiunea totală este considerabil mai mică decît supratensiunea observată în electroliți apoși. Valoarea scăzută a supratensiunii la electroliza mediilor topite este explicată, pe de o parte, prin absența ionilor apei, iar pe de altă parte, prin existența unei foarte mari densități a curentului de schimb [62].

Bibliografie

1. Bloom, H. și Bockris, J. O'M. Molten Electrolytes în "Modern Aspects of Electrochemistry" **2**, Butterworths, London 1959.
2. Delimarski, I. K., și Markov, F. Elektrohimia rasplavlennîh solei, Moskva, 1960.
3. * * * Chimia fizică a electroliților topiți, Academia R. P. Române, București, 1963.
4. Antipin, L. N., și Vajenin, S. F. Elektrohimia rasplavlennîh solei, Moskva, 1964.
5. Graves, A. D., Hills, G. J. și Inman, D. Electrode Processes in Molten Salts. În: „Adv. in Electrochemistry and Electrochemical-Engineering". **4**, (Ed. P. Delahay), Intersci. Publ., New York, London, Sydney, 1966, p. 117.
6. Lumsden, J. Thermodynamics of Molten Salt Mixtures, Acad. Press London — New York, 1966.
7. Janz, G. J., și Reeves, R. D. Molten-salt Electrolytes — Transport Properties, În: „Adv. in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", **5**, (Ed. Ch. W. Tobias), Intersci. Publ., New York, London, Sydney 1967, p. 137.
8 a. Janz, G. J. Molten Salt Handbook, Acad. Press, New York, 1967.
b. Janz, G. J. și Lorenz, M. R. În: J. Electrochem. Soc. **108**, 1961, p. 663.
9 a. Murgulescu, I. G., Sternberg, S., Bejan, C. În Rev. Roumaine Chim. **11**, 1966, p. 447.
b. Murgulescu, I. G., Sternberg, S., și Terzi, M. În: Electrochim. Acta **12**, 1967 p. 1 121.
c. Murgulescu, I. G., În Rev. Roumaine Chim. **14**, 1969, p. 965.
10 a. Sternberg, S., și Herdlicka, C. În: Electrochim. Acta **13**, 1968 p. 863.
b. Sternberg, S., Herdlicka, C. În: Rev. Roumaine Chim. **14**, 1969 p. 991; **15**, 1970, p. 343.
c. Sternberg, S., și Bejan, L.: În, Rev. Roumaine Chim. **13**, 1968 p. 1 555; J. Chem. Thermodynamics **2**, 1970 p. 341.
11. a. Murgulescu, I. G. și Zuca, St. Z. Phys. Chem. (Leipzig) **218**, 1961, p. 379, **222**, 1963, p. 300.
b. Zuca, St., și Olteanu, M. În Rev. Roumaine Chim. **15**, 1970 p. 357.
12 a. Adorian, I. În: „Proprietățile termodinamice ale unor amestecuri binare de săruri topite", Teză de doctorat, Univ. București, 1970.
b. Sternberg, S., Adorian, I. În: Electrochim. Acta **13**, 1968, p. 1 647.
13 a. Behl, W. K. și Egan, J. J. În: J. Electrochem. Soc. **113**, 1966, p. 376.
b. Tveekrem, J. O., și Chandrasekharaiah, M. S., ibid. **115** 1968, p. 1 021.
14. Pehlke, R. D., Okajima, K. și Moore, T. L., ibid. **114** 1967 p. 800.
15. Pizzini, S., și Morlotti, R., ibid. **114**, 1967, p. 1 179.
16. Thaller, L. H. ibid. **115**, 1968, p. 116.
17. Hamby, D. C., și Scott, A. B. În: J. Electrochem. Soc. **115**, 1968, p. 704.
18. Hesson, J. C., Foster, M. S., și Shimotake, H. În: J. Electrochem. Soc. **115**, 1968, p. 787.
19. Charette, G. G., și Flengas, S. N. ibid. **115**, 1968 p. 796.
20. Hever, K. O.: ibid. **115**, 1968, p, 830.
21 a. Elliott, G. R. B. În: J. Electrochem. Soc. **115**, 1968, p. 1 142.
b. Houseman, B. L., și Elliott, G. R. B.: ibid. **116**, 1969, p. 1 363.
22. Raleigh, D. O., și Crowe, H. R. ibid. **116**, 1969, p. 40.
23. Foley, R. T.: ibid. **116**, 1969, p. 13c.

24. Rizzo, H. F., Gordon, R. S., şi Cutler, I. B. ibid. **116** 1969 p. 266.,
25. Tretyakov, Ju. D., şi Muan, A.: ibid. **116**, 1969, p. 331.
26. Pizzini, S., Morlotti, R., şi Wagner, V.: ibid. **116** 1969 p. 915.
27. Liu, Ch. Ch., şi Angus, J. C.: ibid. **116**, 1969 p. 1 054.
28. Lorenz, P. K., şi Janz, G. J.: ibid. **116**, 1969 p. 1 061.
29. Kust, R. N.: ibid. **116**, 1969, p. 1 137.
30. Levine, S. R., şi Kolodney, M.: ibid. **116**, 1969, p. 1 420.
31. Metz, C. R., şi Seifert, R. L.: ibid. **117**, 1970 p. 49.
32. Meulen, Y. J., şi Kröger, F. A.: ibid. **117**, 1970 p. 69.
33. Laity, R. W. În: Ives D.J.G., Janz G.J. „Reference Electrodes" (Theory and Practice), Acad. Press New York London, 1961, cap. 12, p. 524.
34. Graves, A. D., Hills, G. J., şi Inman, D. Electrode Processes in Molten Salts, În: Adv. În Electrochem. and Electrochem. Engng., **4** (Ed. P. Delahay) Intersci. Publ. New York, London, Sydney, 1966, p. 135.
35 a. Sternberg, S., Adorian, I., şi Galasiu, I. În: J. Chem. Phys. **62** 1965, p. 63.
b. Sternberg, S., şi Galasiu, În: Rev. Roum. Chim. **13**, 1968 p. 991; **15** 1970, p. 1 169.
36. Sternberg, S., Medinţev, L., şi Mustăţea, C., Chimia fizică a electroliţilor topiţi, Acad. R. P. Române, Bucureşti 1963, p. 101.
37. Argano, E. S., şi Levitan, J. În: J. Electrochem. Soc. **116**, 1969, p. 153.
38. Johnson, K. E., şi Mackenzie, J. R., ibid. **116**, 1969, p. 1 697.
39. * * * J. Electrochem. Soc. **116**, 1969, p. 80c.
40. Gupta, N., şi Sundheim, B. R.: ibid. **112**, 1965. p. 836.
41. Murgulescu, I. G., şi Popescu, L., A 2-a Conferinţă republicană de chimie fizică şi aplicată, Bucureşti, 1—4 sept. 1970, p. 193.
42. Mellors, G. W., şi Sendoroff, A.: a. J. Electrochem. Soc. **112**, 1965 p. 266. b. **112**, 1965, 840; c. **113**, 1966, p. 60.
43. Sendoroff, S., şi Mellors, G. W., În: J. Electrochem. Soc. **113** 1966 p. 66.
44. Bockris, J. O'M., şi Conway, B. E.: Modern Aspects of Electrochemistry nr. 3, Butterworths, London 1964, p. 319.
45. Copeland, J. L., şi Seifert, R. L.: a. J. Electrochem. Soc. **112**, 1965, p. 831 b. lucrarea 40.
46. Căluşaru, A. Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă, Ed. Academiei, Bucureşti 1962, p. 179, 294.
47. Vitkin, A. I., şi Delimarski, I. K.: Third International Congress on Metallic Corrosion (Extended Abstracts of Papers), Moscova, 25 mai 1966, p. 268.
48. Răducanu, I. C.: Revista de Chimie **21**, 1970 p. 349.
49. Răducanu, I. C.: Revista de Chimie **21**, 1970 p. 545.
50 a. Chalrlot, G., Badoz-Lambling J., Tremillon B: Les Reactions Electrochimiques, Masson et Co Ed., Paris 1959, p. 358.
b. * * * An Introduction to Electroanalysis, Beckman — Buletin 7079, 1966, p. 12.
51. Uksche, E., Bukun, N. G., Leikis, D. I. şi Frumkin, A. N. În: Electrochim. Acta **9**, 1964, p. 431.
52. Pizzini, S., Morlotti, R., şi Römer, E., În: J. Electrochem Soc. **113**, 1966, p. 1 305.
53. Gerischer, H. În: Z. Elektrochem. **62**, 1958, p. 256.
54. Kilner, T., şi Plumtree, A. În: J. Electrochem. Soc. **115**, 1968, p. 929.
55. Cuomo, J. J. şi Gambino, R. J. În: J. Electrochem. Soc. **115**, 1968 p. 755.
56. Tedman, C. S jr. şi Hagel, W. C.: a. J. Electrochem. Soc. **115**, 1968 p. 147. b. **115**, 1968, p. 151.
57. Mellors, G. W., şi Senderoff, S. În: J. Electrochem. Soc. **111**, 1964 p. 1 355.
58. Senderoff, S., şi Mellors, G. W., Reinhart W. J. În: ibid. **112** 1965, p. 840.
59. Decroly, C. L., Mukhtar, A., şi Winand, R. În: ibid., **115**, 1968 p. 905.
60. Kassner, T. F., ibid. **114**, 1967, p. 689.
61. Mc. Cawley, T. X., Wyche, Ch., Schlain, D. ibid. **116**, 1969, p. 1 028.
62. Răducanu, I. C.: Rev. de Chimie **22**., nr. 8, 1971, p. 471.

RECENZII

F. TAMÁS, I. PÁL: Phase Equilibria Spatial Diagrams **(Diagrame pentru echilibru de faze)**. Akademiai Kiadó, Budapest, 1970, 232 p.

Diagramele de echilibru în sistemele solid-topitură cu mai mulţi componenţi interesează într-o mare măsură pe chimiştii anorganicieni, metalurgişti, ceramişti, fizico-chimişti şi constituie astăzi o bază teoretică a multor domenii de aplicaţii ale ingineriei. Cu toate că legile esenţiale şi teoria sînt cunoscute din secolul trecut, numărul de lucrări care prezintă o sistematizare şi generalizare a datelor în acest domeniu este relativ redus (8—10), iar numărul de lucrări care să permită cititorului o asimilare a elementelor necesare construirii şi înţelegerii diagramelor de fază este cu mult mai mic. Lucrarea completează astfel un gol remarcat de mult şi îndeplineşte cu succes condiţiile unei excelente lucrări în acest domeniu.

În prima parte autorii expun într-o foarte succintă formă definirea noţiunilor principale: sistem, echilibru, component, fază, variabile, varianţa, legea fazelor, topire izotermă, heterotermă, eutectică, peritectică, monotectică, sintectică, diagrama de fază, miscibilitate şi terminâ prin cîteva date geometrice necesare reprezentării diagramelor de fază.

În partea a doua, sînt prezentate echilibre de fază în sisteme binare de diferite tipuri, calculul conţinutului într-o anumită fază, cu explicaţii foarte clare asupra tuturor posibilităţilor fizice, cu exemplificări şi cu indicaţii asupra cazurilor de neechilibru.

În partea a treia sînt prezentate sistemele ternare cu interpretarea posibilităţilor fizice, cu exemple şi cu indicaţii de cazuri de neechilibru, iar în partea a patra sînt prezentate sistemele cu patru componenţi. Lucrarea introduce o codificare mnemotehnică a tipurilor simple de diagrame de echilibru, care permite o sistematizare uşor de aplicat a cazurilor practice şi ajută pe autori într-o mare măsură la obţinerea unei prezentări clare, unitare, succinte şi elegante a materialului experimental atît de variat.

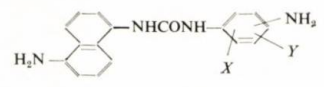
În ultima parte a lucrării sînt prezentate 80 de diagrame 3-D bicolor (anaglife) a unor sisteme cu 2—4 componenţi care permit o observare în spaţiu foarte sugestivă a diagramelor de echilibru; o listă de lucrări de referinţă speciale şi generale, clasice şi recente (1968) completează interesantul conţinut al lucrării.

✧ ✧ ✧ SCURTE COMUNICĂRI ✧ ✧ ✧

L. Floru, şi C. Tărăbăşanu-Mihăilă: **Derivaţi ai N—fenil—N′—(1 - naftil) — ureei**

Într-o notă anterioară [1] s-a arătat posibilitatea obţinerii unor derivaţi ai N,N′- difenilureei prin condensarea fenilizocianaţilor substituiţi, cu diverse amine aromatice din seria benzenului.

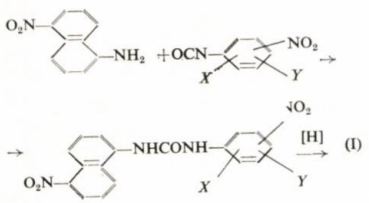
În lucrarea de faţă sînt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale privind sinteza unor produşi de structură generală (I).



(I)

Aceste substanţe pot fi utilizate în calitate de diazocomponente în tehnologia vopsirii cu coloranţi de gheaţă, conducînd la culori apropiate de albastru.

Metoda de preparare aleasă constă în condensarea 1-amino-5-nitronaftalinei cu diverşi izocianaţi substituiţi, iar apoi reducerea acestora cu fier şi acid acetic, conform următoarei succesiuni de reacţii:



Sinteza izocianaţilor utilizaţi a fost prezentată în nota anterioară [1].

Partea experimentală

Sinteza N-(5-nitro-1-naftil)-N′-(2-metoxi-4′-nitrofenil) ureii (II)

Într-un balon cu două gîturi, prevăzut cu agitator şi cu refrigerent ascendent, se introduc: 11,6 g 1-amino-5-nitronaftalină, 12 g 2-metoxi-4-nitrofenilizocianat şi 30 ml toluen. Amestecul se încălzeşte timp de 40 min la reflux, cînd precipită derivatul ureic rezultat. Randamentul este practic cantitativ. După filtrare şi recristalizare din nitrobenzen s-a obţinut un produs cu p.t. = 279°C, greu solubil în alcool şi piridină, solubil la cald în nitrobenzen.

Pentru $C_{18}H_{14}O_6N_4$: N% calculat 14,66; găsit 14,86

Sinteza N-(5-nitro-1-naftil)-N′- (4′-nitrofenil)ureei (III) şi a N-(5-nitro-1-naftil)-N′-(3′-nitrofenil)ureei (IV)

Într-o instalaţie identică cu cea prezentată anterior, se introduc: 11,6 g 1-amino-5-nitronaftalină şi 10 g nitrofenilizocianat. După menţinerea masei de reacţie timp de o oră la reflux, se filtrează, cînd rezultă derivatul substituit al ureei şi excesul de 1-amino-5-nitronaftalină. Prin spălări repetate cu HCl de 35% se îndepărtează excesul de 1-amino-5-nitronaftalină. Randamentul este de 97%.

După recristalizare din nitrobenzen rezultă produsul (III), cu p.t. = 277°C, respectiv produsul (IV) cu p.t. = 275°C.

Pentru $C_{17}H_{12}O_5N_4$: (III) N% calculat 15,90; găsit 15,62

(IV) N% calculat 15,90; găsit 15,99

Reducerea produşilor (II), (III) şi (IV)

Se dizolvă 12 g intermediar în 20 ml alcool şi se adaugă într-un balon cu două gîturi, prevăzut cu agitator şi cu refrigerent, în care se află 25 g pilitură de fier, 100 ml apă şi 5 ml acid acetic glacial.

Se menţine masa de reacţie circa 8 h sub agitare energică pe baie de apă. După neutralizare cu NaOH se filtrează, în filtrat precipită derivatul diaminic.

Dacă se spală şlamul cu alcool fierbinte, se mai pot obţine mici cantităţi de produs.

Pe această cale au fost sintetizaţi:

(V)

(VI)

(VII)

Pentru:

(V) $C_{18}H_{18}O_2N_4$ N% calculat 17,38; găsit 16,60

(VI) $C_{17}H_{16}ON_4$ N% calculat 19,17; găsit 18,70

(VII) $C_{17}H_{16}ON_4$ N% calculat 19,17; găsit 19,53

Punctele de topire pentru produşii (V), (VI), (VII) sînt de peste 300°C la 100—120°C încep să apară reacţii de descompunere, atestate de modificări puternice ale culorii.

Utilizări în tehnologia vopsirii cu azonaftoli [1]

Utilizarea unor diazocomponente cu structuri ureice în tehnologia vopsirii cu „coloranţi de gheaţă" prezintă avantajul că permite obţinerea pe fibră a unor coloranţi azoici asimetrici; scindarea sistemului cromofor al acestora în două grupări relativ independente — datorită prezenţei grupării centrale ureice — conferă compuşilor cu asemenea structuri culori „de interferenţă" în general greu accesibile în seria azoică.

Toţi derivaţii diaminici cu structuri ureice sintetizaţi au fost încercaţi ca diazocomponente, pentru vopsirea pînzei de bumbac cu „coloranţi de gheaţă", utilizînd pentru impregnarea suportului textil azonaftolii A, OA, OT, PA în concentraţii de 10 g/l. Concentraţia în baia de developare a fost de 7 g/l diazocomponentă.

Diazotarea aminelor s-a efectuat în mediu de acid clorhidric, cu cantitatea stoechiometrică de azotit de sodiu.

Rezultatele probelor tinctoriale sînt prezentate în tabela 1.

Din analiza probelor tinctoriale prezentate în tabela 1 se constată că rezistenţele la tratamente umede pentru coloranţii sintetizaţi pe fibră sînt foarte bune. Ele nu depind de natura naftolului, ci doar de tipul diazocomponentei utilizate, situîndu-se în toate cazurile între 4 şi 5.

Rezistenţele la lumină sînt, în general, mici, atingînd doar în unele cazuri valoarea 3. Ele depind atît de natura componentei de cuplare folosite, cît şi de tipul diazoaminei utilizate la developare. În general, la rezistenţe mai mari duce azonaftolul PA, iar în unele cazuri şi azonaftolul OA.

Corelînd structura aminei cu rezistenţele la lumină ale vopsirilor, se constată că prezenţa grupelor halogen şi metoxi, precum şi a unor resturi naftalinice duce la o mărire sensibilă a acestora.

Deşi în literatura de specialitate [2] se găsesc astfel de interpretări, o relaţie univocă între structura coloranţilor azoici şi rezistenţele vopsirilor obţinute nu a putut fi stabilită pînă în prezent. În general, aceste rezistenţe sînt mici, cu rare excepţii, care se întîlnesc mai ales la produşii cu structuri pirazolonice.

Culorile rezultate pe fibră, aşa cum este cazul general în seria „coloranţilor de gheaţă", sînt direct dependente de natura diazocomponentei. Deosebit de interesante sînt nuanţele albastre cu uşoare tente violete, la care conduc diaminele 8, 9 şi 10, culori foarte rar întîlnite în seria azoică.

Nuanţele rezultate sînt cele previzibile pe baza teoriei culorii, avînd în vedere efectul de limitare a conjugării, propriu grupării centrale ureice.

Rezistenţele la frecare uscată sînt bune, fapt ce poate fi atribuit structurii diazoderivaţilor, care, datorită grupării centrale ureice, prezintă afinitate pentru suportul textil, mărind astfel aderenţa pigmentului rezultat după developare.

La frecare umedă, comportarea vopsirilor rezultate este medie, fapt general în această serie.

Concluzii

a. Diaminele sintetizate s-au dovedit a fi aplicabile în calitate de diazocomponente în tehnologia vopsirii cu azonaftoli.

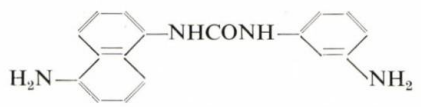
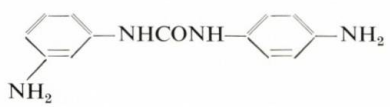
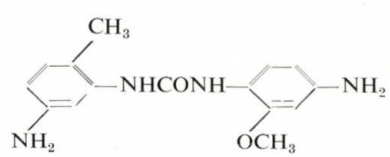
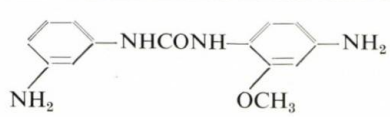
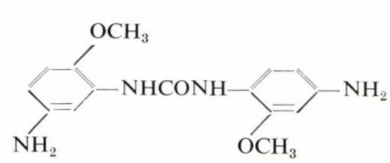
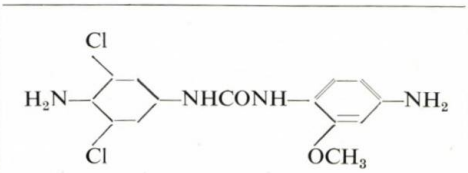
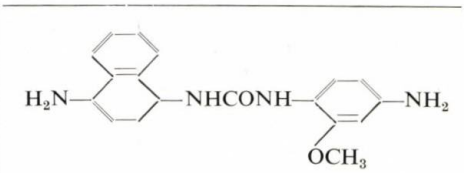
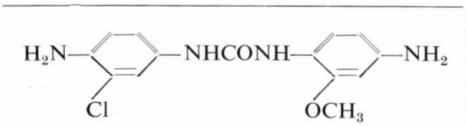
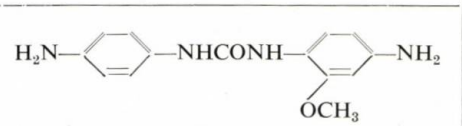
b. Culorile rezultate sînt cuprinse între bordo şi albastru-violet, remarcîndu-se, mai ales, culorile albastre cu tente violete, la care conduc diaminele 8, 9, şi 10, culori rar întîlnite în seria azoică.

c. Rezistenţele vopsirilor rezultate sînt foarte bune la tratamente umede şi frecare uscată şi medii la lumină şi frecare umedă.

1. Floru L. şi Tărăbăşanu-Mihăilă, C. În: Rev. Chim. nr. 5, 1971.
2. Kliuev, V. N. Sinteza aminocarbanilidelor, lucrare de dizertaţie, 1954, Ivanovo, U.R.S.S.

Tabela 1

REZULTATELE PROBELOR TINCTORIALE PENTRU O SERIE DE AMINE CU STRUCTURI UREICE

Nr. crt.	Diazocomponentă	Azo-naftol	Rezistențele vopsirilor la:					Culoarea
			lumina — intemperii	spălare		frecare		
				100°C	50°C	uscată	umedă	
1.		A OT OA PA	1 1—2 2 2	4—5/4—5	5/5	2—3	2	Bordo
2.		A OT OA PA	2—1 2 1 1	5/3—4	5/5	4	2	Bordo
3.		A OT OA PA	2 1—2 2 3	5/4	5/4—5	2—3	2	Granat
4.		A OT OA PA	1 1 1 1—2	5/3—4	5/4—5	2—3	2	Granat
5.		A OT OA PA	1 2 2—3 3	4/3—4	5/5	4	2	Granat
6.		A OT OA PA	1 1 1 2	4/5—4	5/5	4	2	Violet
7.		A OT OA PA	1 1 1 2	5/3—4	5/4—5	2	2	Violet
8.		A OT OA PA	1 1 1—2 2	4/4	5/5	2—3	2	Albastru-violet
9.		A OT OA PA	2 1 2—3 3	4—5/4	5/5	2	2	Albastru-violet
10.		A OT OA PA	1—2 2 3 3	3—4/3—4	5/5	4	2	Albastru-violet

Am reținut

pentru dumneavoastră

În țările socialiste, industria chimică a cunoscut în ultimii ani o puternică dezvoltare. Astfel, în R. P. Polonă producția globală a industriei chimice a crescut de la 32 miliarde zloți în anul 1960 la peste 125 miliarde zloți în anul 1969. În perioada 1966—1970 volumul producției industriei chimice a crescut cu 93%, ponderea industriei chimice în cadrul întregii producții industriale crescînd de la 6,7% în anul 1960 la 12% în anul 1970.

Un exemplu elocvent de dezvoltare a industriei chimice îl constituie creșterea producției de îngrășăminte. Astfel, producția de îngrășăminte azotoase a crescut de la 78 mii t azot în 1950 la 1 080 mii t azot în 1970, iar cea de îngrășăminte fosfatice de la 82 mii t P_2O_5 la 664 mii t P_2O_5. Pentru cincinalul actual se prevăd noi sporuri de capacitate pentru industria de îngrășăminte care vor permite o creștere a consumului de îngrășăminte cu azot de la 46,1 la 66,7 kg/ha între 1970 și 1975, o creștere a consumului de îngrășăminte cu fosfor de la 36,2 la 53,8 kg/ha și o creștere a consumului de îngrășăminte potasice de la 58,4 la 79,5 kg/ha în aceeași perioadă, fapt ce va permite o creștere a consumului total de îngrășăminte de la 140,7 kg/ha în 1970 la 200 kg/ha în anul 1975. Practic se preconizează sporirea capacității de producție pînă în anul 1975, astfel ca la sfîrșitul acestui cincinal R. P. Polonă va dispune de o capacitate instalată de 1 600 000 t N, de 1 050 000 t P_2O_5 și de 1 550 000 t K_2O.

Structura investițiilor pe ramuri, exprimate în procente din volumul total al investițiilor din industria chimică, este indicată n tabela 1.

Tabela 1

	Perioada	
	1966—1970	1971—1975
Industria de prelucrare a țițeiului	12,5	16,7
Producția petrochimică și a materialelor plastice	11,2	19,4
Fibre sintetice	8,5	14,5
Cauciuc	5,9	6,7
Îngrășăminte minerale	23,7	6,5
Sulf	12,5	4,1

În R. P. Ungară ponderea industriei chimice a crescut de la 8,3% în 1960 la 10,9% în 1970 din totalul producției industriale. În această perioadă volumul producției industriei chimice a crescut de aproape patru ori în timp ce volumul întregii producții industriale a crescut în același timp de două ori. Volumul investițiilor acordate industriei chimice în perioada 1961—1965 a atins 14,2 miliarde forinți, respectiv 16% din totalul investițiilor acordate industriei maghiare, iar în perioada 1966—1970 a atins 25,4 miliarde forinți, sumă ce reprezintă 18% din totalul investițiilor acordate industriei.

În cincinalul care a trecut, o dezvoltare deosebită a cunoscut-o industria petrochimică și a îngrășămintelor azotoase.

Producția principalelor produse chimice în perioada 1960—1970 exprimată în mii t este indicată în tabela 2.

Tabela 2

Produsul	1960	1065	1970
Amoniac	82	210	567
Acid sulfuric	165	380	450
Hidroxid de sodiu	17	49	62
Îngrășăminte cu azot (N)	55	146	352
Îngrășăminte fosfatice (P_2O_5)	45	117	173
Materiale plastice, total	10,8	30,0	64,0
din care:			
Poli clorură de vinil	0,2	6,4	15,0
Fenoplaste	3,2	4,1	6
Aminoplaste	3,5	7,1	15
Fibre chimice	4,2	6,5	9,8
Acid salicilic, t	281	310	
Morfină brută, kg	8 292	9 400	8 500
Antibiotice pentru uz uman, kg	73 034	239 357	516 215*
Clorocid. t	39	202	307*
Vitamine total, kg	63 847	228 202	105 990*
din care:			
Vitamina B_{12}, kg	9	185	380*

* Producția din anul 1969

Producția de polimeri a început în R. P. Ungară abia în ultimul deceniu, cînd s-au creat condițiile necesare asigurării cu materii prime. Prima instalație industrială de clorură de polivinil cu o capacitate de producție de 30 000 t/an a fost pusă în funcțiune la Combinatul chimic de la Borsod, iar prima instalație de polietilenă de înaltă presiune cu o capacitate de producție de 24 000 t/an a fost pusă în funcțiune la Combinatul chimic de pe Tisa. Instalația de polietilenă a fost realizată de firma britanică Simon Carves pe baza procedeului ICI. Asigurarea cu etilenă a fost posibilă în urma construirii unei instalații de piroliză a benzinei, cu o capacitate de producție de 26 000 t/an construită de către U.R.S.S.

Consumul de materiale plastice al R.P. Ungare a atins în 1970, 140 000 t din care jumătate se acoperă prin producția proprie. Producția de fibre poliamidice a început în anul 1963 și s-a extins succesiv în anii 1965 și 1966. În prezent, funcționează o instalație experimentală pentru fibre polipropilenice cu o capacitate de producție de 500 t/an pe baza unei tehnologii proprii.

Industria clorului s-a dezvoltat pe măsura necesității acoperirii consumului de clor pentru clorură de vinil, iar cea a acidului sulfuric pentru acoperirea necesarului industriei de superfosfat. Industria de medicamente ocupă în cadrul industriei chimice ungare o poziție importantă, două treimi din volumul producției fiind destinat exportului. Industria de medicamente a R. P. Ungare asigură 6% din volumul total al exportului acestei țări. În prezent, industria de medicamente a acestei țări ocupă locul al 7-lea în lume în ceea ce privește volumul exportului și locul al 11-lea în ceea ce privește volumul producției. Numai

în perioada 1961—1966 industria de medicamente a asimilat 150 noi sortimente, dintre care multe sînt produse originale. În deceniul care a trecut, baza de materii prime organice s-a extins simţitor pe ţiţei, ca urmare a aprovizionării R. P. Ungare cu ţiţei sovietic, transportat pe „conducta prieteniei". Ca urmare a acestei situaţii capacitatea de prelucrare a rafinăriilor a crescut în ultimul deceniu de la 100 000 t/an la trei milioane t/an, extinzîndu-se şi gama de produse. S-au construit instalaţii de extracţie a uleiurilor cu furfurol, instalaţii de reformare catalitică a benzinelor, instalaţii de desulfurare, de hidrogenare etc.

Industria chimică ocupă în ţările capitaliste puternic dezvoltate locul trei în ceea ce priveşte volumul producţiei, după construcţiile de maşini şi metalurgie. Volumul producţiei industriei chimice din S.U.A., Japonia, R. F. a Germaniei, Franţa şi Italia reprezintă peste 75% din volumul producţiei produselor chimice din toate ţările capitaliste.

Producţia de substanţe chimice a ţărilor capitaliste a crescut de la 45 miliarde dolari în 1955 la 130 miliarde în 1969, adică aproape de trei ori.

În ceea ce priveşte ritmul de dezvoltare, industria chimică cunoaşte în majoritatea ţărilor ritmuri mai înalte decît ale întregii industrii. În ţările capitaliste, în perioada 1955—1969 creşterea medie anuală a producţiei de substanţe chimice a depăşit ritmul mediu al industriei de prelucrare de 2,4 ori în Europa occidentală şi de 1,9 ori în S.U.A.

În deceniul care a trecut, un fenomen caracteristic în dezvoltarea industriei chimice a fost crearea de instalaţii cu capacităţi de producţie cît mai mari. Instalaţiile de amoniac au crescut de la 100 000 la 300 000 t/an, cele de etilenă de la 50 000 la 300 000 t/an, iar cele de uree de la 90 000 la 350 000 t/an. În deceniul care urmează se apreciază că capacitatea de producţie a noilor instalaţii va spori la 900 000 t/an pentru etilenă, 600 000 t/an pentru amoniac, 450 000 t/an pentru metanol, 320 000 t/an pentru polietilenă de densitate mică, 450 000 t/an pentru clorură de vinil etc.

Complexitatea tehnologiilor chimice moderne şi diversitatea acestora impune elaborarea şi construirea unui utilaj chimic corespunzător.

Volumul total al investiţiilor din industria chimică a ţărilor capitaliste a atins în perioada 1955—1969 circa 68 mrd. dolari din care S.U.A. a cheltuit 29, Japonia 9,8, R. F. a Germaniei 9,6, Anglia 6,7, Franţa 5,1 şi Italia 5 miliarde dolari.

În industria chimică ponderea mijloacelor de automatizare şi control a crescut continuu în ultimii ani atingînd, de exemplu, în S.U.A. în anul 1968, 31% din costul total al maşinilor şi utilajelor, faţă de 18% în 1965. Tot în S.U.A., în acelaşi an, valoarea maşinilor electronice de calcul existente în industria chimică şi de prelucrarea ţiţeiului a atins 652,2 mil dolari, adică cu 46% mai mare decît cea din industria de automobile şi cu 25% mai mare decît cea din industria aviacosmică.

Dinamica producţiei de utilaj chimic pe perioada 1955—1970, în principalele ţări capitaliste, exprimată în milioane dolari este indicată în tabela 1:

Tabela 1

Ţara	1955	1960	1965	1970
S.U.A.	960	925	1 400	1 800
Japonia	7,5	187	340	430
R. F. a Germaniei	120	180	300	350
Anglia	108	124	242	355
Franţa	43	111	233	265
Italia	35	72	165	210

Dezvoltarea producţiei de utilaj chimic a dus la dezvoltarea exportului acestei categorii de produse într-un ritm similar, ponderea acestui export crescînd pentru ţările capitaliste de la 0,8% în 1955 la 1,7% în 1968 din totalul exportului de produse ale industriei constructoare de maşini, volumul exportului de utilaj chimic al ţărilor capitaliste crescînd de la 129 milioane dolari în 1955, la un miliard de dolari în 1970, aşa cum rezultă şi din tabela 2, exprimat în milioane dolari:

Tabela 2

Ţara	1955	1960	1965	1970
Total	129	312	643	1 000
din care:				
S.U.A.	41,6	64,8	148,3	230
R. F. a Germaniei	36,9	114,1	166,1	225
Anglia	26,4	37,4	84,4	155
Japonia	—	1,0	37,2	90
Franţa	6,1	24,6	37,1	90
Italia	2,9	17,1	47,8	80
Olanda	6,2	14,7	33,4	50
Elveţia	0,5	11,6	29,9	40
Belgia	3,1	5,6	13,4	30
Danemarca	—	9,7	22,9	30
Austria	—	2,5	6,9	11
Norvegia	—	0,2	1,4	4
Canada	—	—	1,4	3

Datorită diversificării şi specializării producţiei de utilaj chimic volumul exportului nu este concludent dacă nu se compară cu cel al importului, care este indicat în tabela 3, exprimat în milioane dolari.

Tabela 3

Ţara	1955	1960	1965	1969
Anglia	2,3	2,3	30,6	65
Olanda	10,1	14,9	31,5	56
Canada	—	3,5	21,9	50
Franţa	3,6	5,4	25,4	50
Belgia	—	12,0	24,5	40
Suedia	—	7,2	21,1	39
Italia	4,9	13,0	18,2	29
Elveţia	—	4,9	13,1	20
R. F. a Germaniei	1,5	5,2	13,8	20
Japonia	—	0,4	20,3	15
S.U.A.	—	—	5,3	12

Pînă în prezent, din comerţul cu utilaj chimic al ţărilor capitaliste se desprind următoarele aspecte de specializare: R. F. a Germaniei exportă utilaj chimic standardizat, aparatură de înaltă presiune din oţeluri aliate, maşini pentru prelucrarea materialelor plastice şi a elastomerilor, în timp ce S.U.A. exportă utilaj de gabarit mare, nestandardizat, cuptoare de piroliză, compresoare centrifugale, utilaje din materiale speciale (titan, tantal, zirconiu, niobiu), utilaje pentru criogenie, precum şi schimbătoare de căldură standardizate. Japonia exportă utilaje unicate grele, precum şi utilaje standardizate. Exportul Elveţiei se compune în principal din reactoare şi aparate din oţeluri inoxidabile, iar cel al Italiei din utilaj chimic standardizat şi din compresoare de mare presiune cu pistoane şi centrifugale. Anglia este specializată în producţia de pompe şi armături speciale, utilaje pentru separarea gazelor, fermentatoare continue, evaporatoare cu plăci etc.

Pe măsura dezvoltării producţiei şi a asimilării în propriile ţări a utilajelor de uz general, ca: vase şi rezervoare, schimbătoare de căldură tubulare şi coloane, aceste utilaje apar într-o pondere tot mai redusă şi comerţul internaţional de utilaj chimic, care se caracterizează în prezent pe utilaje cu performanţe cît mai ridicate.

Într-o anumită măsură, modificarea structurii exportului capitalist de utilaj chimic are loc sub acţiunea procesului de monopolizare a producţiei unor tipuri de maşini şi aparate. Astfel, proiectarea şi construirea cuptoarelor de piroliză a fost monopolizată de către un cerc restrîns de firme americane. Două treimi din cuptoarele exploatate în anul 1967 au fost construite de numai cinci firme.

În ultimii ani, ca urmare a tendinței de creștere a cererii pentru linii tehnologice complete, structura exportului de utilaj chimic al țărilor capitaliste se formează din ce în ce mai mult sub influența activității firmelor de engineering.

În această situație la realizarea unei noi instalații concură firme specializate din țări diferite. Astfel, la instalația de amoniac de 907 t/zi construită de Kellog în 1967 la Pernis, în Olanda, compresoarele au fost livrate de firma Clark din S.U.A., țevile pentru cuptoarele tubulare de Pompey — Franța, partea de convecție a cuptorului de Werkspour — Olanda, căptușeala cuptorului de o firmă engleză, coloana de sinteză și turbinele cu abur de GHH — R. F. a Germaniei, pompele de KSB — R. F. a Germaniei, aparatura de înaltă presiune de F.S.M. Italia, utilajele pentru conversia oxidului de carbon de către Rheinstahl — R. F. a Germaniei, turbina și compresorul gazului de sinteză de către AEG — R. F. a Germaniei etc.

În unele cazuri durata de fabricație și calitatea condiționează fabricarea unor utilaje într-o țară sau alta. Astfel, la realizarea unei instalații de piroliză de 450 000 t/an etilenă de către I.C.I. la Wilton în Anglia, din valoarea totală a schimbătoarelor de căldură de 1 milion de lire, s-au fabricat în Anglia schimbătoare de căldură de numai 150 mii lire, datorită unor termene nesatisfăcătoare oferite de producătorii britanici de schimbătoare de căldură.

Exportul de utilaj chimic al R. F. a Germaniei, exprimat în mii mărci, este indicat în tabela 4.

Tabela 4

Țara	1955	1960	1965	1969
Total	154 870	479 302	664 387	763 266
din care:				
Olanda	16 003	18 602	29 386	73 051
Franța	8 257	12 347	21 438	60 532
Belgia	6 870	11 097	29 468	48 991
Italia	11 826	17 813	18 506	36 989
S.U.A.	4 707	6 094	22 892	31 263
Suedia	5 884	15 882	24 951	36 668
Turcia	1 494	15 882	2 243	30 162
Spania	15 277	7 449	17 270	31 071
Austria	6 837	16 148	18 913	23 476
Elveția	10 857	7 498	15 133	18 968
Anglia	2 876	7 141	15 921	14 985
Danemarca	1 928	4 323	8 272	11 533
Venezuela	810	1 984	11 210	18 883
India	4 532	26 291	22 644	12 257
Iran	438	1 245	7 314	10 881
Brazilia	12 872	3 308	733	10 611
Mexic	797	1 671	5 766	9 372
Grecia	1 311	1 317	3 282	8 640

Din examinarea acestei tabele rezultă, în mod evident, că principalele țări consumatoare de utilaj chimic din R. F. a Germaniei sînt: Olanda, Franța, Belgia, Italia, Suedia și S.U.A., ponderea acestora reprezentînd în anul 1969 peste 35% din valoarea exportului de utilaje din R. F. a Germaniei. Ponderea țărilor în curs de dezvoltare din Asia, Africa și America Latină în exportul de utilaj chimic al R. F. a Germaniei a variat de la 26% în 1955 la 29% în 1969.

În ceea ce privește importul de utilaj chimic în R. F. a Germaniei, principalii furnizori sînt: S.U.A., Suedia, Olanda, Elveția, Italia și Anglia. Valoarea importului total atingînd în anul 1969 87 138 000 mărci, din care mașinile și aparatele au reprezentat 21 998 000 mărci, schimbătoarele de căldură și aparatura diversă 30 713 000 mărci, iar utilajele pentru tratarea și epurarea apei 16 501 000 mărci. O pondere, de asemenea importantă, o ocupă și piesele de schimb, accesoriile și instrumentele auxiliare a căror valoare a atins în 1969 14 129 000 mărci.

În ceea ce privește exportul de utilaj chimic al Angliei circa 50% este destinat țărilor Asiei, Africii și Americii Latine. În ultimii ani firmele britanice sînt însă concurate pe aceste piețe de firmele japoneze, vest germane, nordamericane, italiene și franceze. Dintre țările Europei de vest cei mai mari cumpărători de utilaj chimic din Anglia sînt: Olanda, R. F. a Germaniei, Elveția și Italia.

În ceea ce privește importul englez de utilaj chimic principalii furnizori sînt: S.U.A., R. F. a Germaniei, Italia, Elveția și Franța.

În ceea ce privește comerțul exterior de utilaj chimic al Franței, acesta se reflectă printr-un volum de export cu circa 60% mai mare decît importul. La nivelul anului 1966 volumul exportului a atins 50,475 milioane dolari, iar cel al importului 29,901 milioane dolari.

Principalii cumpărători de utilaj chimic francez sînt: Anglia, Belgia, Italia, R.F. a Germaniei și Algeria. În schimb, Franța importă utilaj chimic din R. F. a Germaniei (35%), din Italia (18%) și din S.U.A. (16%).

În Italia balanța de comerț exterior în domeniul utilajului chimic este mai avantajoasă decît în Franța. La nivelul anului 1966, volumul exportului de utilaj chimic a atins 64,6 milioane dolari, în timp ce volumul importului nu a depășit în același an 18,24 milioane dolari. În ultimul timp Italia efectuează un comert intens cu țările nord africane. Principalii furnizori de utilaj chimic pe piața italiană sînt: R. F. a Germaniei, Franța și S.U.A. care împreună acoperă circa 70% din volumul importului de utilaj chimic al acestei țări.

În ceea ce privește Japonia, exportul de utilaj chimic a crescut simțitor în ultimii ani în Asia și, în mai mică măsură, în Europa, Africa și America.

Dintre țările în curs de dezvoltare este interesant de subliniat poziția Indiei care exportă utilaje în cadrul furniturilor în cooperare cu firme specializate din țări puternic industrializate. Printre țările capitaliste, principalul exportator de utilaj chimic este S.U.A. Această poziție se datorește în mare măsură faptului că, o mare parte din firmele furnizoare de instalații complete din țările capitaliste aparțin unor societăți nord-americane. Astfel, se apreciază că, din circa 900 de contracte de instalații destinate a fi exportate din țările capitaliste în anul 1970, în valoare totală de 10,8 miliarde dolari, companiilor din S.U.A. le-a revenit 52,5%, iar celor din R. F. a Germaniei numai 13,7%.

Construirea unui număr tot mai mare de instalații chimice de capacități mari în ultimii ani a generat concentrarea în lumea capitalistă a fabricației utilajelor foarte grele în patru uzine, și anume: două în S.U.A. și două în Japonia. În S.U.A. o uzină este amplasată la Chattanooga în Statul Tennessee, iar alta la Vermon în statul New York, ultima livrînd utilaje gata montate cu greutăți de pînă la 500 t/bucată. Specializarea firmelor din S.U.A. a mers atît de departe, încît, de exemplu, în 1964 70% din întreaga cantitate de etilenă fabricată în țările capitaliste a fost realizată de o singură firmă — Selas Corp. O altă cale de sporire a exportului de utilaj chimic din S.U.A. o constituie investițiile făcute cu capital nord american în străinătate. În Belgia, de exemplu, în ultimul deceniu 70% din totalul investițiilor străine efectuate în industria chimică au avut la dispoziție capital nord american.

Cel de-al doilea exportator de utilaj chimic în rîndul țărilor capitaliste este R. F. a Germaniei, care exportă circa 65% din producția de utilaj. O particularitate a industriei vest-germane de utilaj o constituie secțiile de fabricație de ulilaj chimic ale marilor concerne chimice, care alimentează imaginea reală a exportului de utilaj. Astfel, BASF, Hoechst și Bayer acoperă cu propriile secții circa 35% din necesarul de utilaje al acestor companii.

Alți factori care contribuie la poziția de mare exportator de utilaje pe care o deține R. F. a Germaniei pe piața capitalistă, sînt preluarea de licențe nord-americane pentru utilaje moderne cu performanțe ridicate, cum ar fi echipamentul pentru centralele termonucleare sau turbocompresoare, precum și filiale pentru vînzarea de utilaje în alte țări, printre care și Anglia și S.U.A.

În Anglia, poate mai pregnant decît în alte țări capitaliste, exportul de utilaje chimice se realizează într-o pondere tot mai mare sub formă de instalații complete. După estimări preliminare în anul 1970, dintr-un export total de 340 milioane lire, 300 milioane lire reprezintă exportul de utilaje sub formă de instalații complete, iar 40 milioane lire sub formă de utilaje individuale.

Politica de stimulare a exportului de utilaj chimic, promovată de guvernul britanic, se manifestă și prin condiția că la acor-

darea creditelor către firmele de engineering pentru construirea unor uzine chimice în țările socialiste și în țările în curs de dezvoltare se impune, de regulă, condiția utilizării în proporție de 85% a utilajului englezesc.

O altă cale de desfacere a utilajului chimic îl constituie realizarea unor filiale de proiectare și construcție în afara țării. În acest sens s-au construit în ultimul timp uzine constructoare de utilaj în Kuweit, India, Brazilia, Spania etc. Calitatea utilajelor și termenele de livrare ale acestora sînt probleme care, după datele publicate, se pun mai acut în Anglia decît în alte țări. Astfel, firma Humphrey and Glasgow a construit o instalație de amoniac la care termenele de dare în funcțiune nu au putut fi respectate datorită calității nesatisfăcătoare a utilajelor furnizate de firmele britanice. Ulterior aceeași firmă a construit o instalație similară, folosind aproape în întregime utilaj japonez.

Pentru asigurarea unor termene de livrare competitive, multe firme britanice au lansat comenzi de utilaje în Europa și, mai ales, în Elveția întrucît țările europene asigură termene de livrare comparabile cu cele ale companiilor americane, de exemplu 12—14 luni pentru o coloană de sinteză a amoniacului, în timp ce firmele engleze propun termene de ordinul a 18—22 luni.

Creșterea producției și a exportului de utilaj chimic din ultimii doi ani a fost determinată de devalorizarea lirei sterline care a avut ca efect scumpirea utilajului importat.

Japonia, dezvoltînd puternic producția de utilaj chimic, pe baza achiziționării a numeroase licențe, a reușit să exporte în anul 1970 utilaje în valoare de 90 milioane dolari. Pe bază de licențe americane, industria japoneză constructoare de utilaj chimic a construit cuptoare de piroliză și linii de amoniac cu capacitate de 1550 t/zi. Costul licențelor americane achiziționate a fost în mare măsură compensat de exportul de licențe japoneze, ca, de exemplu, procedeele de fabricare a ureei, a clorurii de vinil etc.

Profilată și pe exportul de unicate de mare tonaj, industria de utilaj chimic japoneză a exportat în ultimii trei ani în Indonezia, Alaska și Iran numeroase unicate de 500—600 t fiecare și este echipată cu secții de producție ce pot executa utilaje de pînă la 1000 t/bucată.

În Franța, exportul de utilaj chimic prezintă o pondere de asemenea în continuă creștere față de producția proprie, în anul 1970 ponderea exportului reprezentînd peste 36% din volumul producției. În ceea ce privește productivitatea muncii în uzinele constructoare de utilaj chimic este de menționat că firmele franceze se situează la același nivel cu cele japoneze, depășind pe cele italiene și engleze.

Italia, care pînă în anul 1968 a deținut în cadrul țărilor capitaliste locul patru în ceea ce privește volumul exportului de utilaj chimic a trecut pe locul șase după Japonia și Franța. În anul 1970 volumul exportului de utilaj chimic al Italiei este estimat la 80 milioane dolari, sumă ce reprezintă 38% din volumul total al producției. Majoritatea exportului de utilaj este realizată sub formă de instalații complete pentru care firmele de engineering italiene au realizat adevărate performanțe, constituind în perioada 1956—1967, 695 obiective chimice în străinătate. Importul de utilaj chimic al Italiei, care a atins în 1969, 29 milioane dolari este determinat de adîncirea specializării producției. Astfel, cuptoarele de piroliză pentru o instalație de 500 000 t/an în Sicilia sînt livrate de firma americană Lummus. În ultimii ani firmele chimice vest-europene au intensificat exportul de capital, formă ce constituie un alt mod suplimentar de export de utilaj. Exportul de capital al acestora a crescut de la 1,6 miliarde mărci în perioada 1952—1966 la 2,4 miliarde mărci în perioada 1967—1969.

Potrivit aprecierilor vest-germane făcute în anul 1965, exportul de capital al industriei chimice vest-germane va atinge în anul 1985 cifra de 3 miliarde de mărci anual.

Creșterea dimensiunilor și a greutăților utilajelor noilor instalații ridică probleme deosebit de grele în transportul pe distanțe mari a acestora. În acest sens un exemplu interesant îl constituie transportul din orașul Köln în orașul Dormagen al unui absorber în greutate de 210 t, avînd un diametru de 5 m și o lungime de 62 m, cu ajutorul a două platforme auto care susțineau capetele. Pentru transportul maritim s-au amenajat vase speciale. Astfel, Kellogg a achiziționat din Japonia un reactor pentru o instalație de amoniac de 1000 t/zi, avînd o lungime de 20 m și un diametru de 3,65 m care a fost transportat în Iran cu ajutorul unui vas special amenajat în acest scop.

O altă problemă importantă în cadrul noilor instalații de capacități mari o constituie asigurarea cu piese de schimb. Dimensiunile foarte mari ale utilajelor cheie și ciclul lung de fabricație impun măsuri de prevedere a unor utilaje de rezervă, măsuri care însă inplică blocarea unor fonduri ce depășesc posibilitățile normale ale unei singure uzine. În S.U.A. pentru astfel de situații în care se înscriu reactoarele și turbocompresoarele pentru liniile de amoniac de 1000 t/zi, s-au asociat în medie cîte cinci companii care au stabilit de comun acord să achiziționeze în comun o serie de utilaje în unicat, la care să participe în mod egal.

În cazul apariției unei avarii la una din companiile participante aceasta preia utilajul de rezervă pentru a nu întrerupe fabricația pe o perioadă prea îndelungată și comandă un utilaj nou pe care îl pune pe cheltuiala sa la dispoziția celorlalte companii, sau îl repară pe cel existent și îl reintroduce în fabricație, restituind utilajul de rezervă depozitului comun. Astfel de asociații s-au făcut și între firme din S.U.A. și Canada, precum și între firmele din Europa Occidentală.

Timpul relativ scurt în care unele instalații chimice se uzează moral devenind nerentabile și cerințele mereu în creștere de utilaje a generat în țările capitaliste un adevărat comerț cu utilaje uzate a căror dezvoltare a fost puternic susținută de termenul extrem de redus de livrarea acestora. În S.U.A. utilajele uzate se vînd de cele mai multe ori la prețuri foarte reduse în starea în care se află — nerecondiționate — fără garantarea unor rezistențe în exploatare, așa încît achiziționarea lor se face pe baza unei examinări atente din partea unor specialiști competenți ai cumpărătorului.

În funcție de starea de uzură, de tipul constructiv și de materialul de execuție folosit, utilajele uzate se vînd cu prețuri ce variază între 20 și 60% din prețul utilajelor similare noi. În cazul în care utilajele vechi se vînd recondiționate prețul acestora variază de obicei între 40 și 70% din prețul utilajelor noi. Comerțul de utilaje vechi a luat în S.U.A., în ultimii ani, o asemenea amploare, încît s-a ajuns la vînzarea de instalații complete, scoase din uz în anumite regiuni din motive economice. Astfel, firma Percy din S.U.A. a exportat în Filipine o instalație de amoniac și una de granulare a îngrășămintelor, iar în alte țări instalații de acid azotic, oxigen, bioxid de carbon etc.

O altă formă de comerț cu utilaje chimice ce a căpătat o oarecare extindere în ultimii ani în S.U.A., o constituie închirierea de utilaje atît pentru producție, cît și pentru cercetări. Metoda este utilizată în cadrul întreprinderilor mici și mijlocii, care nu dispun de capital suficient pentru investiții, mai ales în domeniul maselor plastice, a produselor cosmetice, a coloranților etc. Există companii care închiriază instalații pentru anumite operații, ca, de exemplu, instalații mobile pentru cristalizare la temperaturi joase, instalații pentru măcinare, instalații pentru prelucrarea maselor plastice și a elastomerilor etc., precum și instalații de epurare sau de dedurizarea apelor.

★ ★ ★

În Uniunea Sovietică se construieşte o instalaţie pentru producerea poliuretanului expandat în 24 de sortimente, din care se vor realiza 7,2 mil. piese/an necesare industriei de automobile.
Know-how-ul şi echipamentul este furnizat de o firmă vest-germană.

★

În Franţa, la Toulouse, este în montaj o fabrică de adezivi pe bază de uree formaldehidă, ce urmează să intre în producţie la sfîrşitul anului 1972. Capacitatea anuală este de 60 000 t. Investiţiile se realizează în comun cu firma vest-germană B A S F.

★

În R.S.F. Iugoslavia, la Skopje, este în construcţie o fabrică de clorură de vinil cu o capacitate de 50 000 t/an, ce urmează să producă în anul 1973. Fabrica este realizată de Societatea iugoslavă O.K.I.S. în colaborare cu firma franceză Pechiney-Saint-Gobain, care furnizează utilaje în valoare de 3 mil. dolari.
Clorura de vinil va fi polimerizată de către O K I S.

★

Societatea Chemico a construit în Texas City (S.U.A.), pentru compania Monsanto, o fabrică de metanol cu o capacitate zilnică de 1000 t. Aceasta este prima care s-a realizat în Statele Unite după procedeul englez I.C.I. de presiune joasă şi una dintre cele mai mari din lume. Producţia de metanol a început după şapte zile de la introducerea gazelor naturale —materie primă în reformer. Concomitent, prin separare criogenică rezultă şi 240 t/zi CO care, împreună cu hidrogenul subprodus, sînt folosite la sinteza acidului acetic şi a altor produşi organici. Metanolul serveşte la fabricarea formaldehidei, o instalaţie de acest fel urmînd să producă în acest an la Alvin — Texas, precum şi la obţinerea dimetiltereftalatului şi a altor chimicale.

★

În Belgia, la Kallo, Societatea Progil montează o fabrică de sulfură de carbon cu o capacitate de 100 000 t/an, fiind a patra de acest fel din ţară. Nu au fost publicate date în legătură cu valoarea investiţiilor şi intrarea în funcţiune.

★

În Cehoslovacia, la Prerov, se montează o fabrică de acid sulfuric de 130 000 t/an, ce va folosi ca materie primă sulful importat din Polonia. În cadrul aceleiaşi uzine, mai există în funcţiune din anul 1962 o instalaţie de acid ce prelucrează pirite indigene.
Pentru a reduce la minimum poluarea cu bioxid de sulf şi a creşte corespunzător randamentul, au fost aduse unele modificări aparatelor de absorbţie.
Acidul sulfuric se va utiliza la obţinerea bioxidului de titan pigment.

★

În Bulgaria, în cadrul Combinatului chimic de la Vratsa, a început să producă fabrica de sulfură de carbon cu o capacitate de 21 500 t/an, realizată cu asistenţa tehnică a grupului italian SNIA-Viscosa.
Sulfura de carbon va fi folosită parţial la fabricarea fibrelor sintetice în uzina de la Svishtov, în curs de montaj, şi la obţinerea pesticidelor.

★

În S.U.A. se realizează o instalaţie de lichefiere a bioxidului de sulf rezultat ca subprodus în procesul Monsanto, de sulfonare a fenolului. Acesta se va utiliza la fabricarea unor produse anorganice, cum ar fi: hidrosulfit de sodiu, bisulfit de sodiu, hidrosulfit de zinc şi alţi sulfaţi.
Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru sfîrşitul anului 1971.

★

La Volgograd, în U.R.S.S., s-a dat recent în funcţiune una dintre cele mai mari fabrici de sulfură de carbon din lume, capacitatea anuală de 60 000 t/an, utilizînd ca materie primă gazul metan. Instalaţia, complet automatizată, s-a realizat cu ajutorul tehnic al grupului italian SNIA — Viscosa şi este similară cu cea construită în Bulgaria, dar cu o capacitate mai mică.

★

Societatea helenă de produse şi îngrăşăminte chimice din Atena a semnat de curînd un contract de colaborare cu Societatea belgiană Coppée — Rust privind construirea unei fabrici de îngrăşăminte complexe, în cadrul Combinatului chimic de la Drapetsona.
Uzina, care va avea o capacitate de 750 t/zi, se va realiza după procedeul englez I.C.I.
Construcţia va începe anul acesta, iar darea în funcţiune va avea loc la sfîrşitul anului 1972.
Valoarea contractului este de 100 mil. franci.

★

Conform unui studiu întocmit de un comitet guvernamental privind coroziunea şi protecţia, în Anglia costurile datorită coroziunii sînt de cel puţin 3,28 bilioane dolari/an, reprezentînd 3,5% din produsul naţional. Industria chimică şi petrolieră contribuie la aceste costuri cu 430 mil. dolari.
Aceste valori sînt mult mai mari în Anglia, decît în alte ţări; de exemplu, costurile datorită coroziunii în S.U.A. reprezintă numai 1,25% din produsul naţional global.

★

Societatea japoneză Nihon Suiso Kogya a pus la punct, în colaborare cu firma Topse — Danemarca, un nou procedeu pentru fabricarea formaldehidei.
Acesta constă în folosirea unui exces de aer la oxidarea metanolului într-un reactor tubular umplut cu un nou catalizator, pe bază de crom-fier-molibden.
În Japonia, la sfîrşitul acestui an urmează să intre în funcţiune o fabrică de 12 000 t/an, care va lucra după noul procedeu.

★

În Republica Federală a Germaniei, la Wesseling, a început să producă o nouă instalaţie pentru izomerizarea xilenului, cu o capacitate de 78 000 t/an. Fabrica de paraxilen urmează să intre în functiune într-un viitor apropiat.
Procedeul aplicat este pus la punct de firma Universal Oil Products, cunoscut sub numele de Isomar şi Parex. Investiţiile se realizează de către Societatea Lurgi.

★

De curînd a fost semnat un contract privind realizarea în Uniunea Sovietică de către Polonia a unei fabrici de acid sulfuric cu o capacitate de 360 000 t/an, folosind ca materie primă pirita locală.
Aceasta este cea de-a şaisprezecea uzină construită de Polonia în această ţară, producţia celorlalte cincisprezece însumînd 3,7 mil. t/an.

★

Una dintre cele mai mari fabrici de amoniac, cu o capacitate anuală de 500 000 t, a intrat în funcţiune în cadrul complexului de la Gleen — Olanda, al Societăţii DSM.
Fabrica a fost realizată de Societatea Bechtel Intern. şi a costat 100 mil. guilders. Consumul de gaz natural, folosind drept materie primă se ridică la 500 mil. m^3/an.

★

La Kazan, în Uniunea Sovietică, se va monta o fabrică pentru producerea peroxizilor organici, cu o capacitate de 2 350 t/an.
Contractul semnat cu firma engleză C J B se ridică la 1,25 mil. lire şi prevede proiectarea, montarea utilajelor şi punerea în funcţiune.
Aici se vor fabrica diferiţi peroxizi organici, precum şi sulfat de magneziu, subprodus obţinut din acidul epuizat rezultat în procesele de obţinere a peroxizilor.

★

În Iugoslavia, la Jugohrom — Macedonia, se cons-

truiește, în colaborare cu Polonia, o fabrică de cromat și bicromat de sodiu. Darea în funcțiune va avea loc în anul 1973. Nu a fost publicată capacitatea de producție.

★

La Haifa — Israel, firma Monsanto montează prima fabrică de polistiren din această țară, cu o capacitate anuală de 16 000 t.
Intrarea în funcțiune va avea loc în ultimul trimestru al anului 1972.
Tehnologia este asigurată de Monsanto.

★

La Porvoo — Finlanda, se va construi o fabrică pentru obținerea polistirenului, ce va costă 2,7 mil. lire, din care 1,5 mil. lire reprezintă utilaje importate din Anglia, inclusiv licența procesului ce aparține companiei Shell.
Montajul va dura douăsprezece luni.

★

O fabrică de metanol de 1 000 t/zi se montează în Olanda, la Delfzijl. Ea va folosi drept materie primă gazul natural și va aplica procedeul de fabricație I.C.I. de presiune joasă.
Ingineria este asigurată de Power — Gas Corp.
Investițiile se ridică la 7 mil. lire și urmează să se termine în anul 1973.

★

Între Polonia și concernul japonez Toray Ind. s-a semnat un acord de colaborare privind realizarea în această țară a unei fabrici pentru obținerea nylonului polimer, cu o capacitate zilnică de 50 t. În prezent există în funcțiune o singură uzină ce produce 30 t/zi.
Investițiile se ridică la 120 mil. dolari, din care 100 mil. reprezintă credit japonez.

★

La Ehein, lîngă Liège, se construiește o uzină pentru electroliza zincului, cu o capacitate anuală de 50 000 t.
Investițiile globale sînt de ordinul a 500 mil. franci belgieni.
Ingineria aparține Societății Coppéé-Rust și „Mechim".
Punerea în funcțiune este prevăzută pentru jumătatea anului 1972.

★

Societatea Norsk Hydro va investi 100 mil. coroane norvegiene pentru mărirea producției de magneziu din cadrul complexului de la Heröya.
Dezvoltarea este prevăzută a se realiza în două etape: în prima, se vor produce în plus 7 000 t/an, iar în următoarea încă 8 000 t/an, ajungîndu-se astfel în final la 55 000 t/an.
În același timp se va aplica aici un nou procedeu de obținere a clorurii de magneziu.
În momentul de față se duc discuții cu firma west-germană Salzdetfuuth pentru construirea în Germania a unei fabrici pentru obținerea magneziului metalic.

★

În portul Arzew-Algeria se construiește unul din cele mai mari complexe din lume pentru gaze naturale lichefiate cu o capacitate zilnică de 28,3 mil. m^3.
Ingineria și montajul se realizează de către Societatea Chemico și urmează să înceapă în 1972. Valoarea contractului se ridică la 300 mil. dolari și se rambursează în produse finite, ce vor fi transportate pe coasta de est a Statelor Unite cu ajutorul a nouă containăre speciale.
Complexul constă din șase unități de lichefiere, trei rezervoare de depozitare de circa 10 000 m^3 fiecare, o centrală electrică și un sistem pentru răcirea apei de mare cu o capacitate de 3 400 m^3/min. Chemico va aplica procedeul de lichefiere pus la punct de firma Air Products and Chemicals — Pensilvania.

★

O fabrică de anhidridă maleică, cu o capacitate anuală de 30 000 t este în construcție în Republica Federală a Germaniei la Bottrop. Ingineria și montajul se realizează de firma Lurgi. Instalația va aplica procedeul Veba-Bayer.

★

În S.U.A. a fost pus la punct un procedeu simplu și economic pentru obținerea pirocatecolului și gaiacolului. Dintre avantajele principale se menționează faptul că nu rezultă produse secundare și nu este necesară aparatura sub presiune.
Societatea Orchem Research deținătoarea brevetului, construiește deja o instalație industrială, a cărei capacitate nu a fost menționată.
În momentul de față pirocatecolul și gaiacolul se obțin la distilarea cărbunilor bruni.

★

În Israel în apropierea rafinăriei de la Haifa a început construcția primei fabrici de polistiren din această țară, cu o capacitate de 16 000 t/an.
Investițiile evaluate la circa 3 mil. lire se realizează în comun cu firma Monsanto care pune la dispoziție procesul tehnologic. Intrarea în funcțiune va avea loc în trimestrul patru 1972.

★

Guvernul italian a aprobat de curînd construirea în Sicilia a unui mare complex electrochimic care va costa circa 640 mil. dolari. Construcția acestuia este planificată a se realiza în perioada 1971—1975 și urmează să producă anual: 150 000 t aluminiu, 30 000 t magneziu și 30 000 t fosfor.
Energia electrică va fi furnizată de o centrală cu o putere instalată de 600—700 M.W. În felul acesta va fi asigurat lucrul pentru circa 4000 persoane.

★

În India se construiește cu ajutorul unei firme specializate din Anglia o fabrică de acid sulfuric și oleum cu o capacitate echivalentă de 220 t/zi. Aceasta este prima instalație din țară ce aplică procedeul cu dublă absorbție care conduce la un conținut minim de SO_2 în gazele efluente.
Montajul va dura 26 luni. Bioxidul de sulf și acidul sulfuric oleum produs va fi utilizat la fabricarea caprolactamei.

★

În S.U.A. la Taft Societatea Hooker construiește o fabrică pentru producerea anuală a 45 000 t clorat de sodiu, după un procedeu nou de obținere a bioxidului de clor din clorat.
În felul acesta se elimină acidul sulfuric efluent și se reduc posibilitățile de poluare a apei și mediului înconjurător.
Intrarea în producție va avea loc în primul trimestru al anului 1972.

★

La Villarose — Sicilia se construiește de către Lurgi, o fabrică pentru producerea sulfatului de potasiu.
Investițiile sînt apreciate la 2 mil. DM și urmează să fie gata în 1972. Capacitatea de producție este de 300 t/h soluție sulfatică.

★

La Porto — Marghera — Italia a intrat în funcțiune în luna mai 1971 prima fabrică de toluen di-isocianat cu o capacitate de 25 000 t/an, urmînd să ajungă în etapa a doua la 40 000—45 000.
Investițiile s-au ridicat la peste 13 000 mil. lire.
Toluen di-isocianatul împreună cu poliolii se utilizează la obținerea spumei de poliuretan.

★

În Argentina la Eusenada în apropiere de Buenos-Aires se realizează un complex petrochimic ce costă 31 mil. dolari și urmează să fie gata la sfîrșitul anului 1973.
Capacitățile anuale de producție sînt următoarele: 55 000—70 000 t benzen, 5 000 t toluen, 15 000 t *o*-xilen, 33 000 t *p*-xilen, 40 000 ciclohexan și 17 000 t produse aromatice.

★

Institutul francez de petrol (IFP) a pus la punct un nou procedeu de fabricare a acidului tereftalic (98,5%) pornind de la *p*-xilen prin oxidarea acestuia.
Acesta constă în oxidarea selectivă a *p*-xilenului pur la temperaturi pînă la 180°C și presiuni mai mici de 10 atm, folosind un catalizator pe bază de Br-Co.
Drept solvent se utilizează acidul acetic, consumul specific fiind de 25 kg/t produs.
Reactorul are o construcție specială, asemănător cu cel utilizat la obținerea ciclohexanului din benzen și este construit din titan sau oțel placat cu sticlă.
O instalație de 44 000 t/an produs brut (minim 97%) este în construcție în Franța, investițiile fiind evaluate la 4 mil. dolari.

CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

Solubilitatea clormetanului şi 1,2—dicloretanului în apă şi acid clorhidric. S-a studiat solubilitatea în apă a clorurii de metil, a clorurii de metilen, cloroformului şi tetraclorurii de carbon şi 1,2-dicloretanului şi în soluţii apoase de acid clorhidric de 10 şi 20%, în intervalul de temperatură de 15—60°C. S-au calculat parametrii termodinamici (ΔF, ΔH, ΔS) ai procesului de dizolvare.
Solubilitatea clormetanilor scade în următoarea ordine $CH_2Cl_2 > CH_3Cl > CHCl_3 > CCl_4$ şi creşte cu mărirea concentraţiei de acid clorhidric.
S-a stabilit că entropia de dizolvare se găseşte într-o dependenţă lineară cu modificarea căldurii de dizolvare.

Svetlanov, E. B., Veliciko, S. M., Levinskii, M. I., Tregher, I. A. şi Flid, R. M., J. Fiz. Him., **45**, nr. 4, apr. 1971, p. 877—879.

Proprietăţile termodinamice ale aliajelor lichide ale sietemului magneziu-aluminiu. Folosind metoda măsurării presiunii vaporilor saturaţi s-au studiat proprietăţile termodinamice ale aliajelor lichide din sistemul magneziu-aluminiu. (Domeniu de temperatură 960—1080°K). Este prezentată schema aparaturii experimentale.
Se discută rolul vitezei gazului purtător (argon) asupra determinării presiunii vaporilor saturaţi şi dependenţa de temperatură a presiunii vaporilor saturaţi de magneziu.
Pe baza datelor privind presiunea vaporilor s-au calculat: activitatea magneziului (a_{Mg}), coeficientul de activitate (γ_{Mg}), potenţialul molar parţial izobar ($\Delta\bar{G}_{Mg}$), entalpia ($\Delta\bar{H}_{Mg}$), entropia ($\Delta\bar{S}_{Mg}$) şi funcţiile corespunzătoare.
Aliajele lichide ale sistemului Mg — Al se caracterizează prin abateri negative de la idealitate, datorită existenţei în faza solidă a o serie de compuşi de compoziţie diferită.

Viazner, M. I., Moracevskii, A. G., şi Taiţ, A. I., J. Prikl. Him., **44**, nr. 4, apr. 1971, p. 722—726.

Studii de spectroscopie în infraroşu şi Raman asupra unor azotiţi de metale alcaline solizi. Au fost studiate spectrele I. R. şi Raman ale azotiţilor de litiu ($LiNO_2 \cdot H_2O$ şi $LiNO_2$), sodiu, potasiu şi cesiu. Diferenţa dintre spectrele la $LiNO_2 \cdot H_2O$ şi $LiNO_2$ este explicată prin distribuţia ordonată a ionilor NO_2^- în cele două părţi neechivalente din sarea anhidră.
Frecvenţele modurilor interne ale ionului azotit sînt cu atît mai mici, cu cît dimensiunile cationului sînt mai mari.
Lucrarea are 43 de referinţe bibliografice.

Brooker, M. H. şi Irish, D. E., Can. J. Chem., **49**, apr. 1971, p. 1 289—1 295.

Spectrele I.R. de absorbţie ale nitroderivaţilor alifatici şi ale derivaţilor acestora. Sînt prezentate şi generalizate datele privitoare la spectrele I.R. ale nitroderivaţilor alifatici şi sărurilor acestora. S-au găsit dependenţa poziţiei benzilor de absorbţie a oscilaţiilor de valenţă a grupărilor nitro de structura radicalului.
Sînt date o serie de exemple referitoare la utilizarea datelor spectrelor I.R. în scopul elucidării structurii fine a nitroderivaţilor şi a sărurilor acestuia, precum şi pentru studierea comportării nitroderivaţilor şi a sărurilor acestora în diferite medii.
Se prezintă problema atribuirii oscilaţiilor în nitroderivaţi şi sărurile acestora mononitro-sau polinitroderivaţilor. Se arată posibilitatea utilizării dependenţelor stabilite în cazul spectrelor I.R. în scopuri analitice pentru determinarea nitroderivaţilor şi a derivaţilor acestora.
Articolul are 237 de referinţe bibliografice.

Sloveţkii, V. I., Usp. Him., **40**, nr. 4, apr. 1971, p. 740—763.

Studii calorimetrice asupra unor complecşi moleculari în soluţie. Aplicabilitatea tehnicilor colorimetrice la studiul complecşilor moleculari în soluţie este cunoscută. Deoarece hidrogenul legat şi complecşii de transfer de sarcină sînt formaţi într-o reacţie de echilibru, ecuaţiile termodinamice sînt aplicabile. Lucrarea reprezintă un studiu al complecşilor moleculari, cum şi al complecşilor ion-ligand în soluţie prin tehnici calorimetrice pentru amestecuri, în vederea stabilirii energiei de formare şi a constantei de echilibru la complexare. Sînt propuse mai multe moduri de calcul şi diferite tehnici calorimetrice.
Lucrarea are 88 de referinţe bibliografice.

Lamberts, L., Ind. Chim. Belge, **36**, nr. 5, mai 1971, p. 347—358.

Electrozi H^+ sensibili în mediu acetonitril-apă. Acetonitrilul a devenit în ultimii ani un solven uzual în electrochimie.
În lucrare s-a studiat comportarea unor electrozi reversibili faţă de ioni H^+ în diferite amestecuri acetonitril-apă, ca solvent S-a constatat că electrodul platină-hidrogen se comportă satisfăcător şi reversibil în domeniul 0—99% acetonitril în apă, spre deosebire de electrodul de hidrogen îmbibat capilar, sau electrodul de α -paladiu, care sînt reversibili într-un domeniu mai restrîns de compoziţie a solventului (0—30%, respectiv 0—20% acetonitril).
Drept electrod de referinţă pentru amestecuri acetonitril-apă se poate folosi un electrod de chinhidronă.

Giammario, P.,' Longhi, P. şi Mussini, T., Chim. Ind. (Milano), **53**, nr. 4, apr. 1971, p. 347—349.

Cinetica pirolizei oxidative a metanului. Procedeul de obţinere a acetilenei prin piroliza oxidativă a metanului este aplicat industrial pe scară largă.
În lucrare sînt redate rezultatele experimentale obţinute în cadrul studierii cineticii pirolizei oxidative a metanului în intervalul de temperatură 1400—1600°C (presiune remanentă 60 mm Hg).
Se prezintă influenţa asupra feţei desfăşurării reacţiei (la temperaturi de peste 1400°C raportul S/V practic nu influenţează mersul reacţiei).
Se dau curbele cinetice ale variaţiei concentraţiei produşilor iniţiali şi finali de reacţie pentru unele amestecuri de metan şi oxigen cu adaos de hidrogen şi acetilenă la 1460°C, schema generală a pirolizei oxidative, ecuaţiile cinetice de viteză, valorile efective ale constantelor de viteză ale acestor ecuaţii.
Parametrii cinetici ai reacţiilor globale determinaţi permit calcularea procesului de obţinere a acetilenei prin arderea incompletă a metanului şi a amestecurilor de metan plus hidrogen, plus oxid de carbon în oxigen.

Sipiak, O. I., şi Sevciuk, V. U., Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 2, mart. apr. 1971, p. 276—283.

Progrese recente în prezicerea activităţii catalitice. Articolul reprezintă un studiu, pe bază de date din literatura recentă, cu privire la posibilităţile de prezicere a activităţii catalitice şi a forţelor de legătură. Sînt expuse, în mod critic, regulele generale valabile pentru stabilirea corelaţiilor între mărimi macroscopice, ca, de exemplu, activitatea catalitică, şi parametri microscopici, cum sînt cei aplicaţi la evaluarea forţelor de legătură substrat-suport. În continuare este discutată aplicarea teoriilor generale sau specifice în vederea corelării activităţilor unor catalizatori. Se insistă asupra aplicării teoriei lui Pauling, cum şi a teoriei cîmpului cristalin a lui Dowden. Se constată că în prezent, teoriile generale sînt înlocuite cu teorii mai specifice, adecvate pentru grupe mai restrînse de reacţii sau catalizatori.
Lucrarea are 71 de referinţe bibliografice.

Derouane, E. G., Ind. Chem. Belge, **36**, nr. 5, mai 1971, p. 359—374.

Influența compoziției chimice și a modului de preparare asupra activității catalizatorilor de nichel. S-a studiat influența raportului naturii substanței inițiale (hidroxid de nichel, carbonat bazic de nichel, azotit de nichel, formiat de nichel) asupra activității negrului de nichel în procesul de hidrogenare a benzenului, influența conținutului în nichel și a modului de obținere a catalizatorului Ni-Al, precum și a naturii suportului (SiO_2, Cr_2O_3) asupra activității nichelului. Se dă influența condițiilor de preparare și a temperaturii de reducere (400—600°C) asupra activității catalizatorului de Ni-Al la un conținut de 50% și dependența activității de suprafață specifică a nichelului.
Se arată că la o modificare a activității de 25 de ori, condiționată de modificarea suprafeței specifice a nichelului, activitatea specifică rămîne constantă.

Borisova, M. S., Dzisko, V. A., și Bulgakova, I. O., Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 2, mart-apr., 1971, p. 396—401.

Noi realizări în domeniul catalizatorilor pentru oxidarea bioxidului de sulf. Se prezintă procedeele moderne de obținere a catalizatorilor de vanadiu și condițiile fundamentale pe care trebuie să le îndeplinească aceștia în vederea atingerii unei activități catalitice maxime. Se arată caracteristicile pe care trebuie să le prezinte suportul pentru catalizator, promotorii (activatorii) de reacție, precum și caracteristicile fizice ale catalizatorilor produși. Pe baza datelor cinetice se expune o nouă ipoteză privitor la mecanismul reacției de oxidare a SO_2 pe catalizatori de vanadiu.

Malinski, R., Wasiak, W. și Domka, F., Chemik **24**, nr. 3, mart. 1971, p. 88—93.

INGINERIE CHIMICĂ

Modelarea matematică a unui reactor pentru sinteza sulfurii de carbon din metan și sulf. A fost elaborat un model matematic pentru un reactor adiabatic cu strat fix de catalizator pentru sinteza bisulfurii de carbon din metan și sulf elementar. Se prezintă modul de calcul și o comparație a rezultatelor obținute pe baza modelului față de cele realizate într-o instalație experimentală. S-a obținut o concordanță bună între rezultate, modelul matematic propus putînd fi utilizat pentru proiectarea instalațiilor industriale.

Cybulski, A., Gramadowski, J., Kubica, J. și Leszczynski, Z., Przem. Chem., **50**, nr. 4, apr. 1971, p. 225—228.

Rolul ionilor de tiocianat în procesul de oxidare electrochimică a sulfaților. S-a cercetat influența ionilor NCS^- prezenți în electrolit asupra procesului de oxidare electrochimică a sulfaților pînă la persulfați. S-au trasat curbele de polarizare ale reacțiilor de la electrozi de descărcare a ionilor HSO_4^- și a moleculelor de apă în soluții de sulfați, cu și fără adaos de ioni NCS^-. S-a stabilit că prezența ionilor NCS^- provoacă o creștere sensibilă a supratensiunii oxigenului din apă. Utilizînd izotopi ^{35}S și ^{14}C, s-a constatat existența fenomenului de adsorbție a acestor ioni pe suprafața anodului de platină și s-a putut determina dimensiunea suprafeței anodului acoperită cu ioni NCS^- adsorbiți. S-a emis o ipoteză asupra acțiunii de inhibare a procesului de oxidare datorită ionilor NCS^-.

Kohman, L., Przem. Chem., **50**, nr. 4, apr. 1971, p. 218.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Absorbția trioxidului de sulf din gaze umede în acid sulfuric concentrat. S-a cercetat influența pe care o exercită temperatura gazelor și a acidului sulfuric la intrarea în coloanele de absorbție ale SO_3 utilizate în tehnologia acidului sulfuric prin procedeul de contact, precum și rolul umidității în gaze. S-a stabilit experimental că prezența umidității în gaze înrăutățește absorbția trioxidului de sulf în acid sulfuric, în schimb, creșterea temperaturii gazelor introduse în coloană influențează favorabil procesul de absorbție a gazelor umede. Pe baza datelor experimentale a fost dedusă o ecuație care exprimă înrăutățirea desfășurării procesului de absorbție în funcție de umiditatea și temperatura gazelor.

Banczyk, L. Kapezynski, J. și Wesolowski, J. Przem. Chem., **50**, nr. 4, apr. 1971, p. 207—210.

Sulful elementar — materia primă cea mai economică pentru obținerea acidului sulfuric. Din analiza tehnico-economică a situației materiilor prime folosite pe plan mondial pentru producerea acidului sulfuric rezultă că în prezent numai 25% din producția mondială de H_2SO_4 se bazează pe pirite, cea mai mare parte a producției utilizînd drept materii prime sulful elementar natural și sulful extras din diferite materii prime (gaze naturale, combustibili lichizi ș.a.). Datorită rolului actual preponderent al altor materii prime față de pirite, dată fiind eficiența economică superioară a tehnologiilor bazate pe valorificarea directă a sulfului pentru producția de H_2SO_4, se demonstrează finalitatea reconstrucției uzinelor actuale de fabricarea H_2SO_4 din pirite în uzine pe bază de sulf elementar.

Leszczynski, St., Chemik, **24**, nr. 3, mart. 1971, p. 84—88.

Probleme de perspectivă ale cercetărilor legate de producția clorului electrolitic. Se prezintă cele mai actuale probleme de cercetare legate de ameliorarea indicatorilor în procesul de electroliză cu celule cu mercur sau cu diafragmă a clorurii de sodiu, și anume: resaturarea subterană a soluției recirculate de sare; purificarea chimică și electrochimică avansată a saramurii; recuperarea clorului din gazele diluate deșeu; carbonatarea leșiei alcaline din celulele cu diafragmă direct în celule, în vederea obținerii carbonatului de sodiu; producția diferiților derivați pe bază de amalgam de sodiu; utilizarea hidrogenului de la electroliză pentru producția amoniacului.

Dylewski, R. și Bromowska, J., Chemik, **24**, nr. 4, 1971, p. 133—136.

O jumătate de secol de dezvoltare a industriei pigmenților pe bază de bioxid de titan. Necesarul mondial de pigmenți pe bază de bioxid de titan a crescut de la 200 000 t cît era în anul 1940, la peste 1,5 mil. t în prezent. Luînd în considerare actualul ritm de creștere, se poate aprecia cu ușurință că instalațiile în funcțiune vor atinge o capacitate de peste 2 mil. t în 1975 și circa 3 mil. t în 1980.
Articolul prezintă o sinteză a procedeelor industriale actuale de fabricare a bioxidului de titan, principalele tipuri de pigment și utilizările lor, precum și o trecere în revistă a bazei de materii prime existente în lume.
După părerea autorilor, competiția între principalele tehnologii care concură la fabricarea bioxidului de titan, continuă și astăzi deoarece fiecare dintre cele două procedee mai importante (atacul cu acid sulfuric sau procedeul bazat pe clorurare) prezintă atît avantaje, cît și dezavantaje.
Astfel, procedeul care utilizează clor conduce la avantaje nete sub aspectul calității superioare a produsului finit și al eliminării problemelor legate de tratamentul produselor reziduale. În același timp, el ridică încă probleme, datorită faptului că materia primă principală (rutilul) este din ce în ce mai puțin disponibilă pe plan mondial, iar recuperarea și valorificarea clorului nu se poate face integral, consumurile specifice pe tona de produs fiind încă ridicate.
În aceeași ordine de idei, procedeul care utilizează acidul sulfuric, deși are avantajul utilizării unei baze mai largi de materie primă, este însă tributar unei game mai reduse de produse, costurilor de producție mai ridicate și problemelor legate de eliminarea și deversarea reziduurilor.
Pe aceeași linie, pe plan mondial se întreprind în prezent cercetări pentru îmbunătățirea ambelor procedee menționate și realizarea de noi procedee care pot utiliza ilmenitul ca materie primă, ca, de exemplu, reducerea concentratului cu cărbune la temperaturi înalte cu oxidarea ulterioară a fierului în soluție urmată de separarea sau extracția cu acid clorhidric și recuperarea sa în circuit.
Articolul prezintă o listă completă a instalațiilor mai importante în funcțiune și a procedeelor utilizate.

* * * Industrial Minerals, nr. 44, mai 1971, p. 9—31.

Noi procedee de extracție folosite în industria-chimică. Cu ocazia ultimului Congres Internațional privind tehnica extracției care a avut loc la Haga între 18 și 22 aprilie 1971, au fost prezentate mai multe procedee de extracție care își pot găsi utilizarea în recuperarea produselor petrochimice metalelor și combustibilului uzat din reactoarele nucleare.
Îndepărtarea produselor fisionate (protactiniu și pămînturile rare) din reactoarele nucleare bazate pe săruri topite, constituie obiectul unui patent prezentat în cursul lucrărilor con-

ferinței. Ca solvent selectiv în acest caz se folosește bismutul, care preia cantitățile de UF_4 și PaF_4. În prealabil UF_4 este trecută în UF_6, prin fluorurare, în circuit rămînînd numai proactiniu, amestecul fiind apoi supus extracției cu bismut într-un sistem cu șase trepte.

Un procedeu realizat în Suedia permite recuperarea metalelor valoroase (nichelul și cobaltul) din deșeuri. În faza inițială materia primă este topită într-un cuptor electric de înaltă frecvență, în prezența grafitului pentru trecerea metalelor cu punct de topire ridicat, în carburi și pregătirea restului prin electroliză.

Granulele de materie primă se trec într-un coș de titan constituind anodul unei celule de electroliză cu diafragmă, care folosește clorura de calciu, ca electrolit.

Fierul, nichelul și cobaltul sînt trecute de curent în soluție, iar Mo, Ti și Cr rămîn ca reziduuri de carburi, care ulterior suferă un tratament special pentru recuperarea lor, sub formă de molibdați și wolframați de calciu. Prin oxidarea ionului feros la feric, el poate fi solubilizat și recuperat printr-un solvent (amină terțiară dizolvată în kerosen și dodecanol); soluțiile conținînd Ni și Co sînt concentrate pînă la 200 g/l și trecute la extracție, folosindu-se același solvent.

Prin utilizarea solventului — acid 2-etilhexilfosforic se poate recupera în mod avantajos cobaltul din cenușile rezultate la prăjirea minereurilor cuprifere în fabricația acidului sulfuric.

* * * Chem. Eng. **78**, nr. 12, 31 mai, 1971, p. 20 B – 20 H.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Dezvoltarea pe scară-pilot a procesului de obținere a fosfatului de amoniu, cu recircularea fosfatului. A fost studiată, pe scară-pilot, o modificare a procesului de obținere a fosfatului de amoniu. Materiile prime sînt: roci fosfatice, acid azotic, amoniac, bioxid de carbon și o cantitate mică de acid sulfuric, sulfat de amoniu sau ghips, pentru formare. Etapa cea mai importantă a procesului este extracția rocii fosfatice cu acid azotic, precipitarea și îndepărtarea calciului din suspensie, sub formă de ghips, conversia ghipsului în sulfat de amoniu (soluție), care se reciclează în etape de precipitare. Atenția studiului a fost îndreptată spre etapa de precipitare și filtrare a ghipsului din suspensie și conversia ghipsului în sulfat de amoniu urmată de separarea prin filtrare a sulfatului de amoniu solubil, de carbonatul de calciu insolubil, format concomitent.

Produsul granular obținut conține 90% sau mai mult de fosfat, în formă solubilă în apă.

Meline, R. S., Faucett, H. L., Davis, Ch. H. și Schirley, A. R. Jr., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **10**, nr. 2, apr. 1971, p. 257–264.

Circuitul de înaltă presiune a compresorului rotativ în fabricile de îngrășăminte. Articolul conține date constructive și de exploatare a secției de înaltă presiune care utilizează un compresor rotativ, dintr-una de instalațiile de fabricare a amoniacului.

În principal s-a pornit de la ideia de a simplifica cît mai mult proiectarea și, respectiv, exploatarea acestei secții prin adoptarea unui aranjament cît mai rațional al utilajelor și realizarea unei recuperări avantajoase a energiei într-o secție de sinteză a amoniacului care lucrează la circa 330 at.

Autorul expune o schemă de principiu în care sînt incluse, pe lîngă compresorul centrifugal și reactorul de sinteză, schimbătoarele de căldură primar și secundar ale reactorului, încălzitorul pentru pornirea reactorului de sinteză, condensatoarele și separatoarele de amoniac. Toate utilajele incluse în schema tehnologică, considerate ca utilaje cheie în exploatarea instalației, sînt descrise pe larg mergîndu-se pînă la detalii constructive de amănunt în prezentarea dimensiunilor și materialelor utilizate în construcție. În acest sens, se prezintă schițe și desene amănunțite ale părților superioare și inferioare a reactorului de sinteză și a schimbătoarelor de căldură, dimensionate pentru o capacitate de producție de 600 t amoniac/zi.

De asemenea, se dau indicații asupra proiectării conductelor și fitingurilor incluse în circuitul de înaltă presiune care trebuie să fie dimensionate pentru o presiune de circa 350 at, iar materiale de construcție alese adecvat pentru a corespunde presiunii de lucru și atacului hidrogenului. În acest sens, sînt prezentate principalele mărci de oțeluri.

Articolul se încheie printr-o descriere a principalelor avarii intervenite în exploatarea acestei secții.

Stafford, J. D., Chem. Eng. Progress, **67**, nr. 4, aprilie 1971, p. 54–58.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Pasivarea anozilor de cupru în decursul procesului de rafinare electrochimică. I. Se prezintă o metodă experimentală, pusă la punct de către autori, în vederea cercetării la scară de laborator a principalelor cauze care duc la apariția fenomenului de pasivare în decursul rafinării industriale a cuprului cu anozi solubili. Pe baza cercetărilor potențiostatice efectuate, precum și a analizelor microscopice a depunerilor și a nămolului anodic, a putut fi scos în evidență rolul deosebit de dăunător al unor impurități metalice prezente în cuprul anodic (Ag, Ni, Pb) asupra apariției fenomenului de pasivare. În ceea ce privește structura peliculelor de nămol depuse pe anozi, s-au identificat în acestea următorii compuși: NiO, NiS, Cu_2O, Cu_2S, Sb_2O_3, AgCuSe, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, AgCl, precum și $CuSO_4$ și $NiSO_4$ cu diferite grade de hidratare.

Krzysztofowicz, K. și Kubica, L., Rudy Metale Niezelazne, **16**, nr. 4, apr. 1971, p. 181–188.

Despre condițiile de formare a nămolurilor plutitoare în procesul de rafinare electrolitică a cuprului. S-a stabilit că principala cauză care duce la ridicarea nămolurilor la suprafața electrolitului în procesul de rafinare a cuprului, o constituie o pasivare intensă a anozilor solubili. Formarea așa-numitelor „nămoluri plutitoare" duce la perturbarea cursului normal al rafinării. În vederea stabilirii măsurilor necesare pentru prevenirea fenomenului s-au cercetat influența exercitată de compoziția electrolitului și de regimul de lucru asupra vitezei de pasivare a anozilor și s-au stabilit condițiile care favorizează ridicarea nămolului la suprafață.

Iuni, A. A., Pomosov, A. V., Murașova, I. B. și Pîrina, N. S., Țvet. Metalli, **44**, nr. 4, apr. 1971, p. 25–28.

Perfecționarea procesului de purificare continuă de impurități a soluțiilor de zinc. S-a cercetat la scară-pilot purificarea soluțiilor de zinc utilizate în electroliză de impuritățile de nichel, cupru și cadmiu. Purificarea s-a efectuat în vase de cementare și clasificare, prin cementare cu granule de zinc (trecute prin sita de 5 mm) și cu pulbere de zinc cu granulație mare. Soluția inițială conținea: 120 g/l Zn; 0,95 g/l Cu; 0,4 g/l Cd; 0,0065 g/l Ni, iar soluția obținută după purificare conținea: $< 0{,}1$ mg/l Cu; $< 1{,}0$ mg/l Cd; $< 1{,}0$ mg/l Ni. Cementul rezultat conținea: 33% Zn; 18% Cu; 14% Cd. Consumul de zinc la cementare era de 27 kg/t zinc tehnic.

Dzliev, I. I., Alikov, A. B., Aidarov, T. A., Jarov, K. K., Aleksaniant, I. V., Surai, A. V., Dzliev, M. I., Alekseev, A. P. și Hamikoev, I. H., Țvet. Metalli, **44**, nr. 4, apr. 1971, p. 28–30.

Extracția reniului din soluții de acid clorhidric. Pe baza indicațiilor din literatură se expun bazele teoretice și aplicațiile practice privind extracția reniului în sisteme lichid-lichid. Studiul mecanismului de extracție a reniului din soluții clorhidrice, folosind drept agenți de extracție tributilfosfatul și trioctilamina, a dus la concluzia că reniul se leagă de aceștia sub forma unor complecși de diferite forme, în funcție de structura sistemelor de extracție. Din punct de vedere practic, extracția reniului din soluții clorhidrice este deosebit de promițătoare, asigurînd obținerea unor randamente de extracție considerabil mai ridicate decît cele care se pot atinge în soluții de acid azotic sau de acid clorhidric.

Pajak, I., Rudy Metale Niezelazne, **16**, nr. 4, apr. 1971, p. 172–173.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Unele probleme legate de cinetica descompunerii tetraiodurii de zirconiu. Unul dintre procedeele de perspectivă pentru obținerea zirconiului de înaltă puritate se bazează pe descompunerea termică a tetraiodurii de zirconiu, conform reacției: $ZrI_4 \rightleftarrows Zr + 4I$.

Reacția a fost cercetată în domeniul temperaturilor 950–2 800°K, la presiuni de 1,0 și $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ atm. S-a stabilit că depunerea zirconiului metalic pe substrat se inițiază la temperaturi de 1 310 ± 10°K, energia de activare a procesului avînd valoarea de 50,3 cal/mol.

Lișenko, L. G., Nazarova, T. S., Poliakov, I. P. și Rozen, A. A., Izv. Akad. Nauk SSSR., Metalli, nr. 3, mai-iun. 1971, p. 91–93.

Măsurarea automată a temperaturii flăcării în cuptoare pentru creşterea monocristalelor. În cuptoarele de tip Verneuil prevăzute cu arzătoare cu flacără, utilizate pentru creşterea monocristalelor, oxizilor greu fuzibili, calitatea monocristalelor obţinute este condiţionată într-o mare măsură de regimul termic şi repartiţia temperaturii în diferitele zone ale flăcării. A fost pus la punct un sistem de măsurare a temperaturii flăcării, care a fost verificat cu ajutorul unei instalaţii electronice de modelare, trasîndu-se curbele de etalonare care pot fi utilizate pentru conducerea procesului de cristalizare în condiţii de producţie.

Lebedev, V. L., Ţvet. Metallì, **44**, nr. 4, apr. 1971, p. 56–58.

CHIMIE ORGANICĂ

Mecanismul aromatizării în trepte a *n*-hexanului în prezenţa catalizatorilor de aluminiu-platină şi aluminiu-paladiu. În scopul lămuririi formării ca intermediari a hidrocarburilor nesaturate în reacţia de aromatizare a parafinelor în prezenţa Pd/Al_2O_3 şi Pt/Al_2O_3 s-au efectuat cercetări cu hexan în atmosferă inertă (heliu).
Aromatizarea *n*-hexanului s-a studiat comparativ în prezenţă de 0,6% Pt/Al_2O_3 şi 0,6% Pd/Al_2O_3 (350—520°C), formarea hidrocarburilor aromatice în ambele cazuri trecînd prin reacţia de dehidrociclizare — C_6 şi — C_5. În prezenţa Pd/Al_2O_3, aromatizarea n-hexanului decurge preferenţial prin reacţia de dehidrociclizare — C_6, reacţia de dehidrociclizare — C_5 avînd un rol secundar. În prezenţa Pt/Al_2O_3 reacţia de dehidrociclizare — C_5, urmată de o dehidroizomerizare la hidrocarburi aromatice prezintă o pondere mai mare ca în cazul utilizării catalizatorului de paladiu.
Reacţia de dehidrociclizare — C_6 a *n*-hexanului în prezenţa ambilor catalizatori reprezintă un proces consecutiv de dehidrogenare succesivă cu formare de monoolefină, dienă şi trienă, care trece uşor în hidrocarbură aromatică.

Kazanskii, B. A., Fadeev, V. S., şi Gostunskaia, I. V., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., nr. 4, apr. 1971, p. 677–681.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Obţinerea stabilizatorilor de tip monocumil-α-naftol. Un interes practic deosebit prezintă stabilizatorii obţinuţi pe bază de α-naftol, deoarece pot frîna procesul de oxidare chiar şi în cazul în care oxidarea a început.
În lucrare s-a stabilit sinteza unui nou stabilizator pe bază de alchil — α-naftol în materii prime petroliere prin alchilarea acestora cu α-metilstiren în prezenţa fenoxidului de aluminiu (la 160°C, timp de 3 ore).
Randamentul a fost de 68,5% din cel teoretic.
Se dau caracteristicele materiei prime şi a produşilor de alchilare (p.t., densitate, compoziţii elementare), bilanţurile de materiale, precum şi curba de inhibare a polimerizării termice a stirenului.
Monocumil — α-naftolii prezintă o capacitate inhibitoare ridicată în cazul polimerizării termice a stirenului.

Fashutdinova, R. A., şi Kulakov, V. N., Neftehimiia, **11**, nr, 2, mart-apr. 1971, p. 303–306.

Metodele actuale de obţinere a acidului adipic. În continuarea lucrărilor (cf. Him. Promîşl. nr. 3, mart. 1971, p. 163) se arată că randamentul în acid adipic la oxidarea cu acid azotic a produşilor rezultaţi de la oxidarea cu aer a ciclohexanului poate fi mărit prin utilizarea unor adausuri de metale (Hg, Mo, V, Cr, Ni, W, Cu).
În practica industrială mondială se utilizează un amestec de Cu-V.
Este tratată pe larg oxidarea în două trepte a ciclohexanului, după prima treaptă obţinîndu-se un amestec de ciclohexanonă, ciclohexanol şi ciclohexan, care se oxidează în continuare. Sînt arătate părerile existente în ceea ce priveşte prelucrarea produşilor de reacţie (spălarea oxidatului) distilarea ciclohexanului nereacţionat), separarea produşilor secundari, cristalizarea. Sînt prezentate două variante tehnologice pentru oxidarea din cea de a doua treaptă.
Se tratează de asemenea şi obţinerea acidului adipic din produşii secundari ai oxidării cu aer a ciclohexanului şi se trec în revistă o serie de metode pornind de la : fenol, anilină, ciclohexan, acetilenă cu formaldehidă, acetilenă cu acid acetic, butadienă, furfurol etc. — metode neaplicate industrial.

Veselciakova, T. I., Preobrajenskii, V. A., Goldman A. M., şi Furman, M. S., Him. Promîşl, nr. 4, apr. 1971, p. 243–250

Separarea tiofenului din benzenul brut rezultat de la sintezele cocsochimice prin distilare extractivă. Experimentările privind distilarea extractivă a concentratelor tiofenice din benzenul brut s-au efectuat pe instalaţii continui de laborator şi pilot. Ca agent de separare s-a folosit N,N-dimetilformamida.
Se descrie modul de calcul pentru R_{min}, n_{min} şi se dau comparativ valorile experimentate şi cele calculate pentru regimul procesului, rezultatele experimentărilor (compoziţie procentuală a distilatului şi blazului) pentru instalaţie de laborator, precum şi rezultatele obţinute pe instalaţia-pilot.
Experimentările privind distilarea extractivă cu utilizarea N,N-dimetilformamidei, pe coloana de laborator, au arătat că tiofenul (cu o puritate de circa 98%) poate fi separat din concetratele de tiofen din benzenul brut la cifre de reflux mici (R = 5—7) cu utilizarea de coloane avînd o eficacitate de circa 30 talere teoretice. Cercetările efectuate pe instalaţia-pilot au confirmat posibilitatea separării unui tiofen suficient de pur.

Zareţkii, M. I., Kogan, V. B., Kononov, N. F., Podoliak' V. G., Sapunov, V. A. şi Dubrovskaia, D. P., J. Prikl. Him., **4**, nr. 4, apr. 1971, p. 833–838.

MEDICAMENTE

Procedeu pentru prepararea unor tablete retard pe bază de acid alginic şi cercetarea eliberării substanţei active. Acidul alginic şi sărurile sale sînt mult aplicate în cosmetică, industrie alimentară, farmacie şi medicină.
În lucrare sînt descrise cercetări efectuate *in vivo* şi *in vitro* asupra unor tablete retard preparate pe bază de acid alginic, după un procedeu simplu şi economic. Compararea *in vivo* a comportării acestor tablete cu tablete convenţionale a arătat că ele sînt capabile să pună în libertate substanţa activă 6—8 ore după înghiţire, ceea ce permite un tratament terapeutic convenabil.

Klaudianos, S., Pharm. Ind., **33**, nr. 5, mai, 1971, p. 296–299.

Prepararea şi verificarea prealabilă a două sulfamide cu grupe trifluormetil. S-a urmărit sinteza unor analogi, fluoruraţi în catenă laterale, ai acidului sulfanilic (sulfadimidin, sulfametaxin) şi o prealabilă cercetare microbiologică, farmacologică şi toxicologică a substanţelor respective.
Introducerea unei grupe CF_3 în locul unei grupe CH_3 din molecula sulfamidei măreşte lipofilia moleculei, fără o sensibilă modificare a mărimii ei; totodată substanţa are o acţiune electronoatrăgătoare, fără să fie reactivă din punct de vedere chimic.
Cei doi noi derivaţi ai acidului sulfanilic, conţinînd una, respectiv două grupe trifluormetil, manifestă, comparativ, o acţiune mai redusă faţă de *E. Coli* şi *St. Aurens*, precum şi o comportare farmacodinamică diferită. Compusul perfluorurat este eliminat mai uşor, iar cel triflorurat este mai uşor resorbit decît substanţa de la care au derivat cele două sulfamide.

Dingeldein, E., Hald, H. şi Zimmer, G., Arzeinm. Forsch., **21**, nr. 4, apr. 1971, p. 571–572.

Preparare medicamentoase şi farmaceutice care îmbunătăţesc gustul şi mirosul. Ţinînd seama că, mai ales în cazul medicamentelor, trebuie urmărit ca acestea să nu aibă gust sau miros neplăcut, sînt indicate în articol grupele mai importante de preparate care pot fi folosite pentru corectarea gustului sau mirosului la: antibiotice, antihistamine, barbiturice, preparate cu sulf, produşi pe bază de acid salicilic, preparate folosite în geriatrie, vitamine etc.

Weinfutter, B., Seifen-Öle-Fette — Wachse, **97**, nr. 11, apr. 1971, p. 373.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Cometabolismul ierbicidului 2, 3, 6,-triclorbenzoat. Ierbicidul 2,3,6-triclorbenzoat are efecte similare 2,4-diclorfenoxiacetatului. S-a constatat că el poate fi degradat de *Brevibacterium sp.*, printr-un proces cometabolic, produși intermediari fiind 2,3,6-triclor-4-hidroxibenzoat și 2,3,5-triclorfenol; în final rezultă 3,5-diclorcatechol, un produs toxic pentru toate celulele, dar care nu inhibă enzimele ce oxidează 2,3,6-triclorbenzoatul sau enzima *pirocatecoza*. Studiul arată că fenomenul de cometabolism este un factor important în distrugerea pesticidelor în natură.

Horwarth, R. S., Agr. Ford. Chem., **19**, nr. 2, apr. 1971, p. 291–293.

O metodă specifică pentru încercarea pesticidelor clorurate selecționate. Lucrarea se referă la un studiu al influenței unor pesticide asupra enzimei *hexochinoza*. Dintre cele 21 de pesticide studiate — carbamați, compuși organofosforici, hidrocarburi clorurate, ierbicide etc. s-a constatat că numai patru au acțiune inhibitoare asupra enzimei, și anume compușii cloruraţi, aldrin, clorodan, DDT și heptaclor. Pe baza acestei selectivități concentrații de ordinul 100 ppb (10^{-3}M) ale acestor pesticide pot fi dedectate cu ușurință și precizie de circa 2% în prezența altor pesticide.

Sadar, M. H. și Guilbault, G. G. A., Agr. Food. Chem., **19.**, nr. 2, apr. 1971, p.357–359.

PETROCHIMIE

Dehidrogenarea *n*-butanului la butadienă în prezența oxigenului și acidului clorhidric pe catalizatori de oxizi de fier. Catalizatorul de oxid de fier promotat cu litiu prezintă o activitate și selectivitate ridicată comparativ cu catalizatorul de Fe_2O_3 nepromotat în cazul reacției de dehidrogenare a *n*-butanului la butadienă în prezența oxigenului și acidului clorhidric.
La temperatura de 570°C, raport al produșilor inițial în amestecul gazos $C_4H_{10}:O_2:HCl = 1:1:1$ și timp de contact de 1,1 s, randamentul în butadienă reprezintă 36% (vol) (însumat cu *n*-butenele 62% vol), iar selectivitatea raportată la C_4H_6 atinge 50% vol (cu *n*-butene — 88% vol).
S-a studiat influența presiunii parțiale a acidului clorhidric asupra principalilor indicatori ai procesului (conversie, grad de transformare a *n*-butanului raportat la *n*-C_4H_{10} introdus, selectivitate).
Creșterea presiunii parțiale a acidului clorhidric de la 0,8 la $4{,}0 \cdot 10^{-2}$atm duce la creșterea randamentelor în butadienă, *n*-butene și selectivitate.

Gelperin E. I., Bakși, I. M. și Gelbstein, A. I., Neftehimiia, **11**, mart.-apr. 1971, p. 179–181.

Izomerizarea *n*-pentanului. Izomerizarea *n*-pentanului este una dintre reacțiile de reformare a benzinelor. S-a lucrat cu un catalizator de 0,7% (grav.) Pt pe Al_2O_3 și cu un conținut de 0,8 (grav) gr. clor, într-un reactor izotermic cu strat fix. Experiențele cinetice au fost conduse la presiuni de 7—21 ata și temperaturi de 375—425°C; raportul molar hidrogen /*n*-pentan a fost variat de la 2 la 10.
S-a urmărit influența variabilelor procesului — presiunea totală, raportul molar hidrogen/hidrocarbură, conținutul de clor, vapori de apă — și s-au derivat ecuații de viteză de reacție de tip Hougen-Watson, pe baza mecanismului de reacție general acceptat pentru izomerizări de reformare.
Datele experimentale au fost interpretate atît prin metoda diferențială, cît și prin cea integrală de analiză cinetică.

Hosten, L. H. și Froment, G. F., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **10**, nr. 2, apr. 1971, p. 280–287.

Alchilarea benzenului cu 1-dodecenă catalizată de acid silicowolframic pe suport. Alchilarea benzenului cu olefine C_{12} liniare este de interes special, deoarece alchilatul rezultat este folosit ca materie primă pentru un detergent biodegradabil: alchilbenzen-sulfonatul liniar.
S-a studiat, într-un reactor, alchilarea benzenului cu 1-dodecenă, folosind drept catalizator acid silicowolframic pe suport. Silicagelul s-a dovedit un suport superior aluminei și silicoaluminei. O serie de teste au urmărit în ce măsură parametrii mai importanți ai procesului — conținutul de acid silicowolframic în catalizator, suprafața, temperatura, presiunea, raportul molar benzen/dodecenă etc. — influențează reacția de alchilare. S-a constatat că selectivitatea depinde mult de raportul de materii prime benzen/dodecenă.
Un model bazat pe o cinetică de ordinul doi poate fi utilizat pentru precizerea influențelor de temperatură, raport molar, compoziția catalizatorului și durata asupra conversiei și selectivității.

Sebulsky, R. T. și Henke, A. M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. **10**, nr. 2, apr. 1971, p. 272–279.

Separarea izoprenului din fracția C_5 de la piroliza benzinei. Sînt prezentate rezultatele cercetărilor efectuate în scopul separării izoprenului din fracția C_5 rezultată de la piroliza benzinei în intervalul de temperatură de 770— 780°C.
Fracțiunea C_5, pe lîngă izopren, mai conține: piperilenă, pentene, pentan, compuși acetilenici, ciclopentadienă și hidrocarburi C_4 și C_6.
S-a studiat separarea și purificarea izoprenului cu utilizarea ca agenți de extracție: dimetilformamidă (DMFA), N-metilpirolidonă, dimetilacetamidă și acetonitril.
Sînt date valorile coeficienților de volatilitate relativă, α, și activitatea relativă, γ, pentru hidrocarburile fracției C_5, precum și mărimile presiunilor parțiale ale vaporilor saturați ai componenților. Se prezintă schema tehnologică de separare și purificare a izoprenului prin rectificare extractivă dîndu-se parametrii principali ai procesului în cazul utilizării DMFA la rectificarea extractivă și compoziția fracției C_5 de piroliză și a produșilor de separare.
Sînt date rezultatele calculului rectificării pe baza unui program matricial pentru rectificarea amestecurilor neideale cu mulți componenți.

Pavlov, S. I., Bolhova, L. A., Saraev, B. A., Karpaceva, D. A. și Korotkova, V. N., Him. Promîșl, nr. 4, apr. 1971, p. 256–259.

LACURI ȘI VOPSELE

Acoperiri rezistente la produse chimice pe bază de furan. Rășinile furanice și diferite combinații ale lor s-au introdus recent în S.U.A. drept lianți pentru materiale plastice armate. Unul din avantajiile lor esențiale este stabilitatea față de agenții chimici.
În lucrare sînt descrise structura și întărirea rășinilor furanice, obținerea acestor rășini, adaosurile de înnobilare, confecționarea straturilor de acoperire, pretratarea grundurilor și diferite trepte cu privire la rezistența la agenți chimici, cu tragerea de concluzii.

Pülz, W., Farbe Lacke, nr. 6, iun. 1971, p. 539–542.

Metode de testare pentru expuneri la intemperii. Cunoașterea dacă un produs ca atare sau o compoziție poate rezista condițiilor atmosferice în timpul folosirii lui este de deosebită importanță. Se cunosc numeroase metode de studiu cu privire la această rezistență.
În lucrare sînt descrise și ilustrate diferite metode și posibilități de testare aplicabile industrial pentru stabilirea rezistenței la expuneri la intemperii. Sînt prezentate noi date pentru cazul unor încercări de expuneri la intemperii accelerate la posturi „45° sud".

Caryl, C. R., Farbe Lacke, 77, nr. 6, iul. 1971, p. 516–525.

CHIMIE ANALITICĂ

Metode pentru concentrarea colectivă a impurităților utilizate în analiza metalelor rare și a materialelor semiconductoare. Se prezintă o sinteză a datelor publicate în literatură privitor la metodele de concentrare colectivă a impurităților prezente în metale rare și în substanțele semiconductoare. Sînt indicate, centralizate într-o tabelă, 59 de metode de concentrare, aplicabile pentru analiza unui număr de 23 de materiale (metale și compuși din tehnologia semiconductoarelor).
Bibliografia cuprinde 99 de titluri.

Goriușina, V. G., Zavodsk. Lab., **37**, nr. 5, 1971, p. 513–518.

Determinarea microcantităților de aur prin metoda voltampermetrică pe electrod de grafit. A fost pusă la punct o nouă metodă voltampermetrică pentru determinarea microcantităților de aur în tiouree, în soluții saturate cu săruri de fier și în soluții de cianuri alcaline. S-a cercetat influența prezenței unor impurități în soluția de analiză, precum și a concentrației soluției de bază asupra amplitudinii maximului pe curba anodică a aurului. Prezența în soluțiile analizate a impurităților de Cu, Al, Ni, Co Zn și Ag în cantități pînă la 5 mg/l nu deranjează determinarea aurului. Sensibilitatea metodei este de ordinul a 0,01 mg Au/ml soluție analizată.

Zaharciuk, N. F., Bikmatova, G. S. și Iudelevici, I. G., Zavodsk, Lab. **37**, nr. 5, 1971, p. 530–533.

Determinarea potențiometrică a V(II) și V(III) în complecși catalitici preparați din triacetilacetonat de vanadiu și alchili de aluminiu. Pentru stabilirea gradului de oxidare a vanadiului în complexul catalitic obținut din triacetonat de vanadiu și alchili de aluminiu, se rupe legătura metal-carbon din alchilul de aluminiu, se adaugă la catalizator un exces de soluție etanolică de $FeCl_3$ standard și se titrează potențiometric excesul de Fe(III) cu o soluție standard de Ti(III). Cantitatea totală de vanadiu se determină tratînd soluția cu un amestec sulfo-nitric, după care se efectuează o reducere cu sulfat de Fe(II) și o oxidare cu o sare de Ce(III).
Lucrarea are 23 de referințe bibliografice.

Cassani, F., Chim. Ind. (Milano), **53**, nr. 4, apr. 1971, p. 353–356.

Analiza polarografică a apelor reziduale de la sinteza policlorurii de vinil. Sînt prezentate rezultatele cercetării, folosind metoda determinării polarografice, a conținutului în apele reziduale de la sinteza policlorurii de vinil, a inițiatorilor de polimerizare (azodiizobutironitril și peroxid de lauroil), clorurii de vinil, acetaldehidei, precum și a clorurilor metalelor.
Cercetările s-au efectuat pe un polarograf LP-55 a și LP-60. Rezultatele determinărilor s-au prelucrat prin metodele statisticii matematice.
Se descriu metodele de determinare a azobutironitrilului, peroxidului de lauroil, clorurii de vinil, acetaldehidei și ionilor de clor.
Toate metodele prezentate au fost verificate pe apele reziduale de la sinteza policlorurii de vinil, eroarea medie relativă în stocurile de component fiind maximum de $\pm$ 6%.

Meșkova O. V., Dmitrieva, V. N. și Bezuglîi, U. D., Him. Promișl., nr. 4, apr. 1971, p. 271–273.

APE REZIDUALE

Separarea ionilor metalelor grele de apele reziduale industriale. Ca substanțe care pot fi folosite ca grupări de precipitare a ionilor metalelor grele Cu, Ni, Co, prezentînd interes deosebit, sînt ferocianura de potasiu și sulfura de sodiu.
S-a urmărit stabilirea eficacității utilizării acestor substanțe la purificarea apelor reziduale. Se descrie metoda utilizată. Se dă dependența vitezei de sedimentare de timp, influența temperaturii asupra vitezei de sedimentare, dependența timpului de filtrare de volumul filtratului, influența timpului de centrifugare asupra umidității precipitatelor.
Sînt date curbele de titrare a soluțiilor de sulfați și sulfuri de cupru, nichel și cobalt.
Rezultatele obținute au arătat posibilitatea purificării apelor reziduale industriale de ionii metalelor grele prin tratarea cu ferocianură de potasiu și sulfură de sodiu.

Skrîleva, L. G., J. Prikl. Him., **44**, nr. 4, apr., 1971, p. 745–751.

DIVERSE

Metode pentru cercetarea proprietăților termocinetice ale aerosolilor. Cunoașterea proprietăților termocinetice ale aerosolilor (pulberilor) prezintă o deosebită importanță pentru stabilirea caracteristicilor aerosolilor, care indică tendința acestora pentru autoaprindere sau explozie. În articol sînt descrise următoarele metode de determinare a proprietăților aerosolilor: temperatura de autoaprindere a aerosolilor; temperatura de autoaprindere a reziduului și a ceții de aerosoli; temperaturile de autoaprindere și de ardere a produșilor de descompunere termică a aerosolilor și metoda de determinare a presiunii datorite exploziilor.

Mulanicki, S., Chemik, **24**, nr. 4, 1971, p. 137–142.

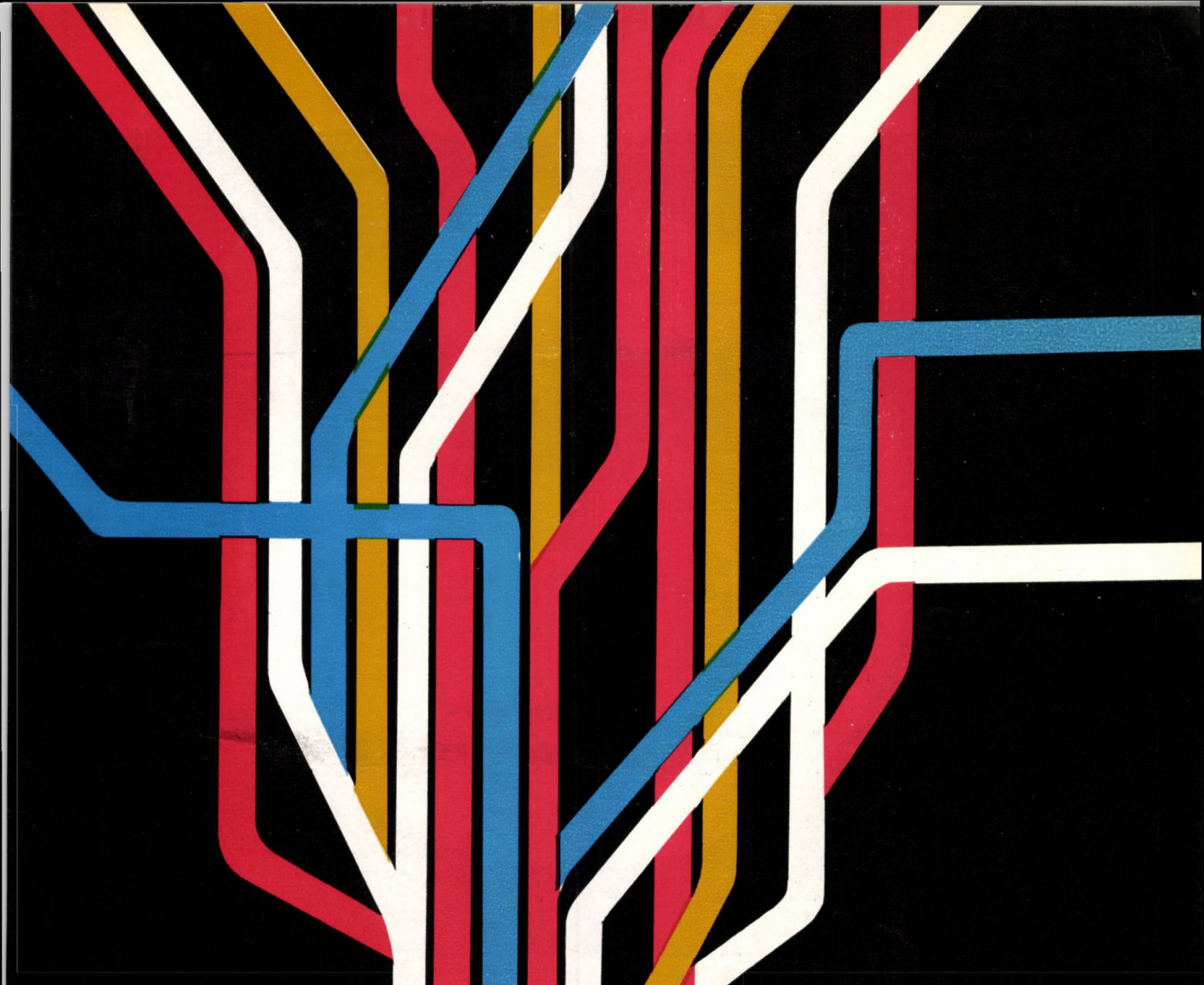
Mecanismul acțiunii antioxidante a amestecurilor de stearat de cupru cu aniline substituite. Amestecurile de săruri de cupru cu amine aromatice sau fenoli prezintă un interes deosebit ca inhibitori ai reacției de oxidare.
În lucrare s-a studiat influența structurii aminei (anilină, monometilanilină, dietilanilină) asupra activității inhibitoare a compusului format ca urmare a interacțiunii cu stearatul de cupru. Sînt date curbele cinetice a formării hidroperoxidului la 140°C pentru cele trei aniline, iar pentru anilină s-a studiat și viteza de descompunere a acesteia în decursul reacției. Eficacitatea inhibitorilor crește în următorul mod: anilină < monometilanilină < dietilanilină. Inhibarea are loc datorită compușilor complecși ai cuprului cu anilina și produșilor transformăriilor. În continuare se interpretează mecanismul acțiunii amestecului sării de cupru cu anilina în reacția de oxidare.

Vetcinkina, V. N., Skibida, I. P., și Maizus, Z. K., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., nr. 4, apr. 1971, p. 711–715.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: Bd. N. Bălcescu nr. 16, sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamente pentru biblioteci, cabinetele tehnice individual se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu, nr. 16 cont 640—301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamente individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică « Arta Grafică ». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43404



Institutul posedă o largă experienţă în domeniile menţionate; pe baza studiilor întreprinse şi a procese-lor elaborate au fost realizate numeroase fabricaţii industriale.

Exportator: Intreprinderea de stat pentru comerţ exterior PETROM B-dul Ana Ipătescu, 51, Sector 1, Bucureşti Telefon: 1[illegible].69

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

INSTITUTUL PENTRU CHIMIZAREA GAZULUI NATURAL

CHIMIGAZ

Mediaş — Jud. Sibiu — Str. Carpaţi nr. 8, telefon 1601, 1602, 1535

OFERĂ SERVICII, LICENŢE KNOW—HOW, ÎN URMĂTOARELE DOMENII:

- chimizarea primară a gazului natural (gaz de sinteză, negru de fum, sinteza metanolului, oxidarea metanolului, obţinerea gazului protector pentru industria metalurgică etc.);
- derivaţi cloruraţi, fluoruraţi şi floroclorurati ai hidrocarburilor inferioare;
- oxidarea şi amonoliza hidrocarburilor inferioare, prelucrarea chimică a produşilor rezultaţi;
- amine alifatice inferioare, ciclice saturate, aminoalcooli şi produşi de prelucrare chimică a acestora;
- acid cianhidric, nitrili inferiori saturaţi şi nesaturaţi, cianuri şi sinteze pe bază de ion cian;
- sinteze de baze piridinice, (alfa, beta, gama picoline, piridină metil, etil piridină, vinil piridină, lutidine, etc.);
- monomeri acrilici şi metacrilici, polimeri şi copolimeri acrilici şi metacrilici, monomeri polifuncţionali pentru procese de reticulare;
- derivaţi cu sulf ai hidrocarburilor inferioare;
- studii de procese catalitice şi catalizatori legate de procesele elaborate;
- studii de inginerie chimică legate de procesele elaborate şi la cerere;
- studii în instalaţii pilot bine dotate;
- studii analitice, de structuri şi de proprietăţi prin metode de spectroscopie, spectrometrie de masă, microscopie electronică, analize elementare, cromatografie, analize termice combinate cu cromatografie, suprafeţe specifice, porozitate, conductibilitate şi susceptibilitate electrică, determinări de proprietăţi fizico-mecanice şi termodinamice etc. legate de procesele studiate şi la cerere.

DIRECTHERMOM

ANALIZA TERMOMETRICĂ CU DIRECTHERMOM

Special conceput pentru analize seriale

Primul instrument de analiză termometrică produs la scară industrială realizează lectura compoziţiilor chimice a probelor direct în procente sau în alte unităţi practice de concentrare (de exemplu g/l). Metoda permite, de asemenea, de a se face dozări a doi componenţi, fără a fi necesară separarea unuia de celălalt în aceeaşi soluţie de probă.

Prescripţiile se extind în cazuri speciale la determinarea concentraţiilor pînă la 0,5% şi în general de la 5 la 100%.

Cîmp de aplicaţii: analiza cimenturilor, scoriilor, a aliajelor feroase, sticlelor, a băilor galvanoplastice, minereurilor, materialele refractare, caolinele, argilele, îngrăşămintele chimice.

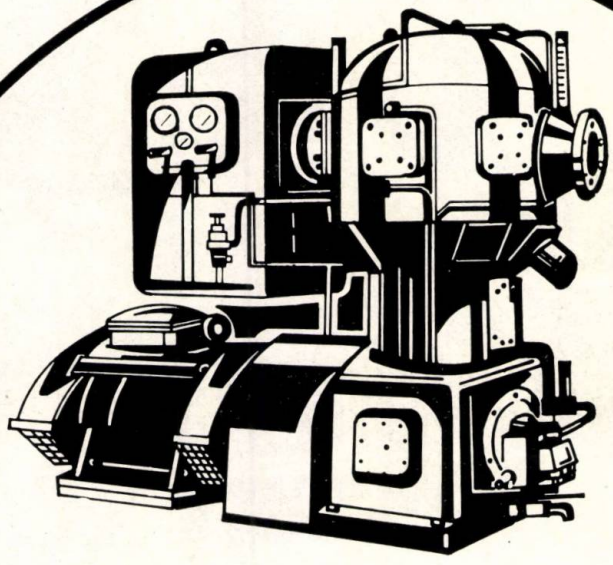
MOM BUDAPEST

USINES d'Optique Hongroises Budapest 114, Case postale 52
Hongrie — Télégramme: MOMER Budapest Telex 259

PROGRESUL TEHNIC în dezvoltarea pompelor noastre tehnologice (Prozess-pumpen) și posibilitatea multilaterală de a le folosi au devenit factori determinanți în alegerea pompelor pentru procedeele și tehnologiile moderne în chimie și petrochimie.

Stabilitatea materialelor față de medii agresive, productivitatea înaltă și economicitatea sînt avantaje pe care le puteți utiliza și Dv.

Un capitol important



DOUĂ EXEMPLE:

Pompe centrifugale pentru acizi, din rășină epoxidică pentru curenți de alimentare de 10 pînă la 400 m^3/h și înălțimi de ridicare de 6 pînă la 65 m, pentru alimentarea cu medii agresive.

Pompe și mașini dozatoare pentru medii curate și agresive, dozare exactă a cantităților în domeniul de reglare. Alegi avantajos — gîndești economic !

VEB KOMBINAT PUMPEN UND VERDICHTER

DDR-402 Halle (Saale)-Turmstraße 94-96

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM

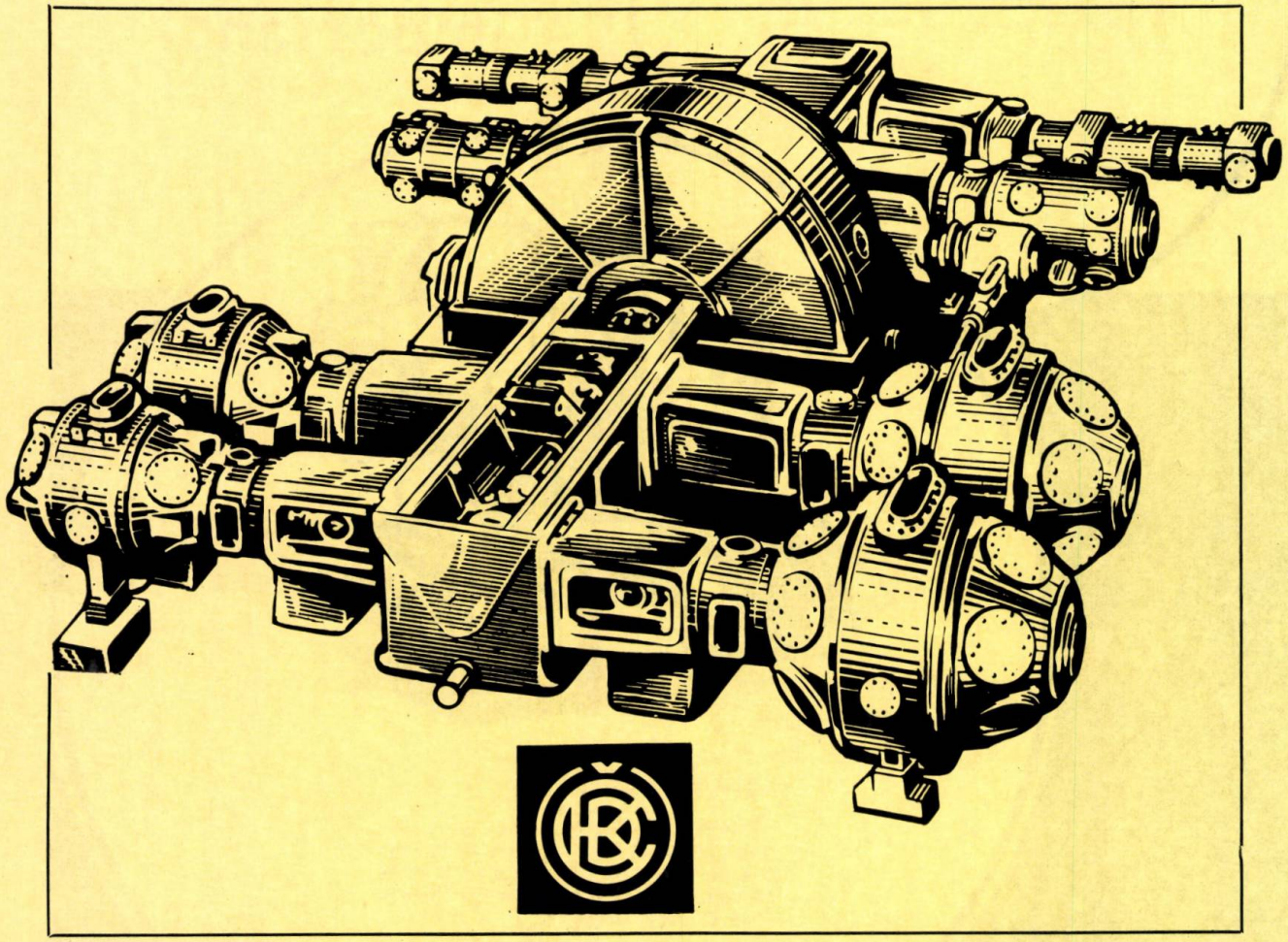
Exportator:

TechnoCommerz GmbH

DDR-108 Berlin-Taubenstr. 11-13

Avantaje hotărîtoare

- Greutatea redusă cu 55% în comparație cu greutatea compresoarelor de construcție orizontală
- Suprafață mai mică cu 50% decît cea a compresoarelor de construcție clasică
- Preț de cost scăzut
- Reglare automată a debitului
- Dispozitive sigure de semnalizare și protecție
- Echilibrare precisă care asigură un înalt grad de eficacitate mecanică
- Accesibilitate ușoară



Compresoare cu pistoane de contracursă

cu două, patru, șase și opt cilindri.
Capacitate pînă la 40 000 m^3/h
Presiune pînă la 400 kgf/cm^2

EXPORTATOR:

pragoinvest

Căsuța poștală 890—Praga 9, Cehoslovacia

PRODUCĂTOR:

ČKD PRAHA

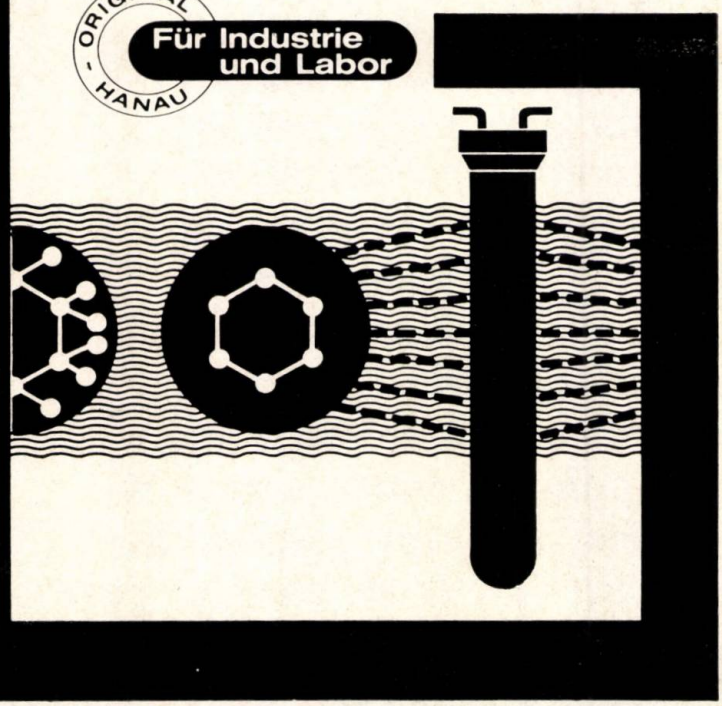
Intreprinderea Kompresory

Vizitați expoziția noastră din cadrul Tîrgului destinat industriei constructoare de mașini, Brno, 11—20 sept. 1971

PUBLICOM

TAUCHLAMPEN

ORIGINAL HANAU
Für Industrie und Labor



Lămpi de imersiune

ORIGINAL HANAU

Pentru industrie și laborator

Lămpi de imersiare pentru fotochime
Presiune înaltă — col. Hg: 150 W pînă la 40 kW
Presiunea joasă — col. Hg: 15 W pînă la 150 W (Pentru presiune înaltă — col. Hg dotată cu metal-halogenid)
Program complet pentru întrebuințări în laborator și în producția industrială.

VĂ RUGĂM CEREȚI

PROSPECTELE NOASTRE DETALIATE

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

6450 HANAU

ORIGINAL HANAU
QUARZLAMPEN GMBH

ORIGINAL HANAU

PUBLICOM

În perioada 14—20 octombrie 1971
are loc pe noul teren al tîrgului cel de al 5-lea congres cu expoziție pentru automatică și tehnica măsurătorilor.
Această manifestare reprezintă centrul întrunirilor din domeniul automaticii și tehnicii măsurătorilor pentru cercetare, dezvoltare industrie și economie.

Informații primiți: Düsseldorfer Messegesellchaft mbH—NOWEA—4 Düsseldorf, Messegelände, Tel.: 4 40 41 Arbeitsgemeinschaft INTERKAMA, 4 Düsseldorf, Duisburger, Str. 1a, tel: 48 88 60.

INTERKAMA'71

Interkama'71 Düsseldorf

PUBLICOM

Produse de bază în chimia organică şi anorganică. Produse semifinite organice—Benzine, motorine—răşini sintetice—materiale plastice (ABS polystiren)—Negru de fum—Foi plăci din materiale plastice —Cauciuc sintetic—Produse auxiliare pentru tratamentul tălpii pieilor—Produse auxiliare pentru apreturi în industria textilă—Produse chimice pe bază de gudroane—Coloranţi organici —Pigmenţi anorganici—Materiale explozive utilizate în industrie—Materiale de acoperire—Produse de lipit—Smalţuri, frite coloranţi şi culori pentru ceramică —Produse de curăţat pentru gospodărie— Compuşi şi radioizotopi—Materiale chimice pure şi produse de laborator— Schimbători de ioni—Lumi- pentru fotografii nofori—Materiale Materii prime şi cinematografie. farmaceutică şi pentru industria tice, Materiale specialităţi—Antibio- ruri şi vaccinuri— dentare speciale—Se- Produse care au la Plante medicinale— Produse cosmetice. bază ape termale—

Exportateur exclusif d'articles de l'industrie tchécoslovaque des produits chimiques, pharmaceutiques et cosmétiques.

CHEMAPOL

SOCIÉTÉ ANONYME POUR LE COMMERCE EXTÉRIEUR

PRAHA 10. KODANSKA 46

TCHÉCOSLOVAQUIE

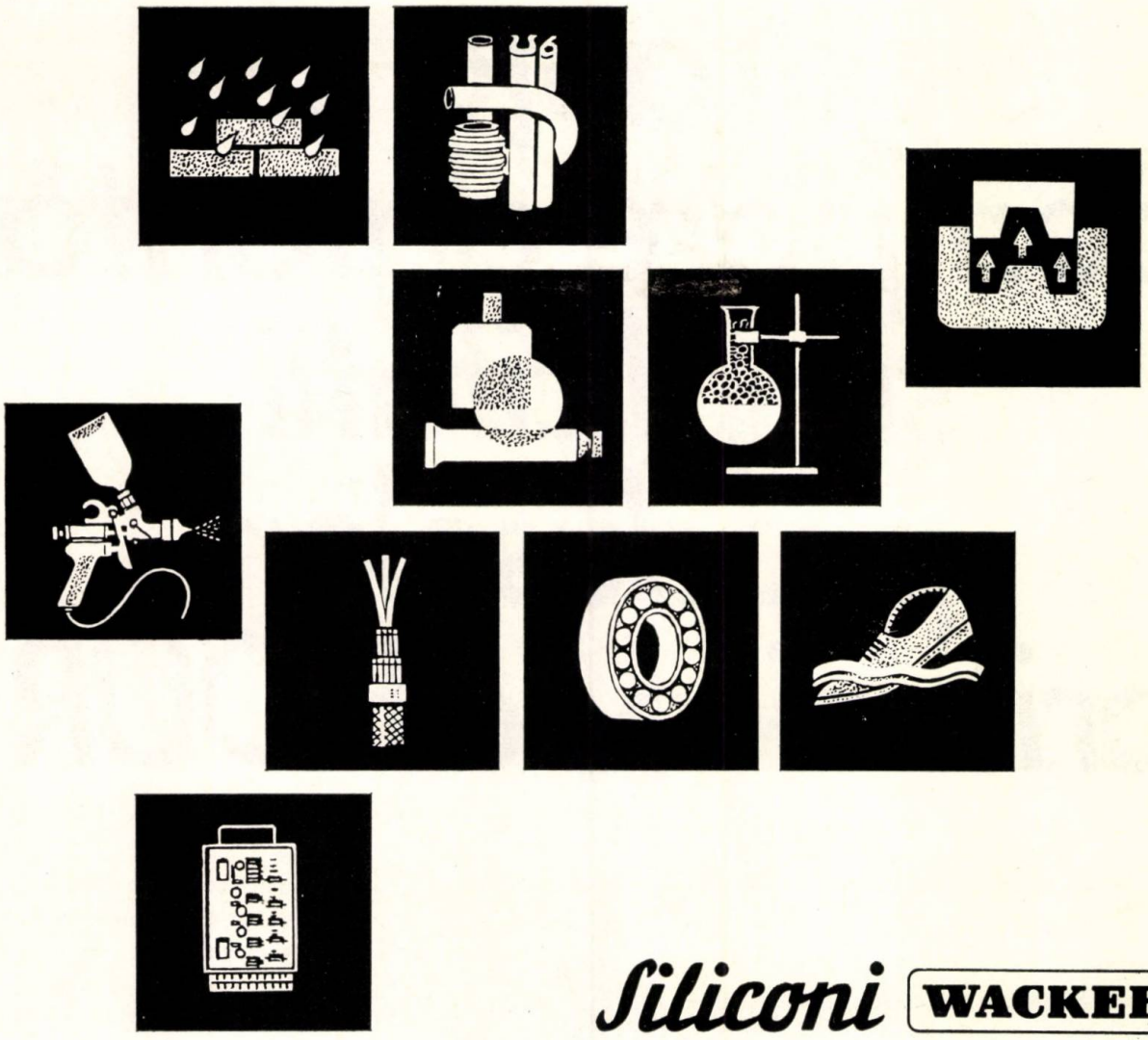
PESTICIDE — Pro- duse pentru pro- tecţia plantelor—Ma- teriale auxiliare pentru tratarea cau- ciucului—Materi- ale plastice — Pă- mânt decolorant — Fosfaţi — Pirite — Glicoli — Fenoli — Amine — Benzi transportoare din cauciuc—Cărbune de lemn—Acid acetic monovalent— Hexametilentetramină— Paraformaldehidă.

CHEMAPOL BRATISLAVA

BRATISLAVA. DRIENOVA 24

TCHÉCOSLOVAQUIE

PUBLICOM



Siliconi WACKER

pentru industrie

Uleiuri siliconice
pentru sisteme hidraulice, ca separatori la prelucrarea materialelor plastice, ca agenți termici etc.

Paste siliconice
pentru procese de separare, ca material electroizolant, medii de amortizare etc. ș.a.

Lubrefianți siliconici
pentru rulmenți cu bile și cilindri la temperaturi înalte și joase.

Materiale antispumante siliconice
pentru despumarea sistemelor apoase și neapoase

Materiale de impregnare siliconice
pentru piele, zidărie, hîrtie și textile.

Rășini siliconice
pentru vopsiri termorezistente, pentru combinații cu materii prime organice pentru lacuri, ca lacuri electroizolante din clasa de izolare F și H

Agenți de finisare siliconici
adezivi pentru materiale plastice armate.

Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la cald, pentru piese formate și extrudate, ca : garnituri, tuburi, cabluri, conducte, căptușirea cilindrilor etc.

Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la rece, pentru autoformarea de matrițe elastice de turnare, ca material elastic de etanșare, ca material elastic de inserție pentru scheme și instrumente sensibile

---

Siliconii Wacker rezolvă multiple probleme. Adresați-vă nouă și vă acordăm cu plăcere consultații și informații.

WACKER-CHEMIE GMBH
8 München 22, Postfach,
Telefon (0811) 21091, Telex 05/28 121,
Bundesrepublik Deutschland
Republica Federala a Germaniei

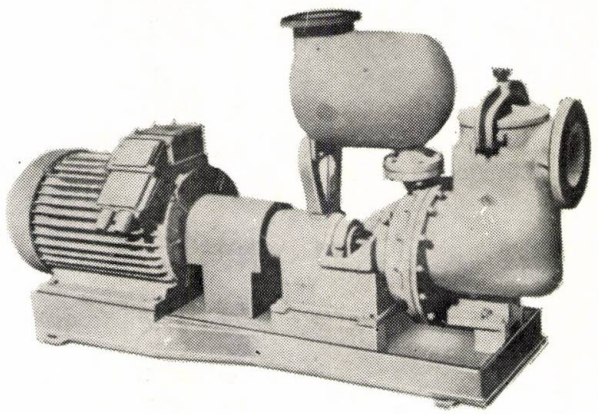
Siguranța de pompare datorită simplicității produselor britanice La BOUR

Caracteristica tuturor pompelor British La BOUR este concepția simplă, care le face să fie sigure. Toate pompele sînt prevăzute cu etanşatoare mecanice interschimbabile sau cu inele de presgarnitură.

Avem la dispoziție 17 materiale pentru construirea pompelor La BOUR, astfel încît este asigurată manipularea sigură a lichidelor celor mai dificile, Firma British La BOUR produce o gamă largă de pompe pentru industria chimică, inclusiv pompe SZ, DZT, UHL şi UPL.

Cereți informații complete privitoare la sortimentul de pompe British La BOUR.

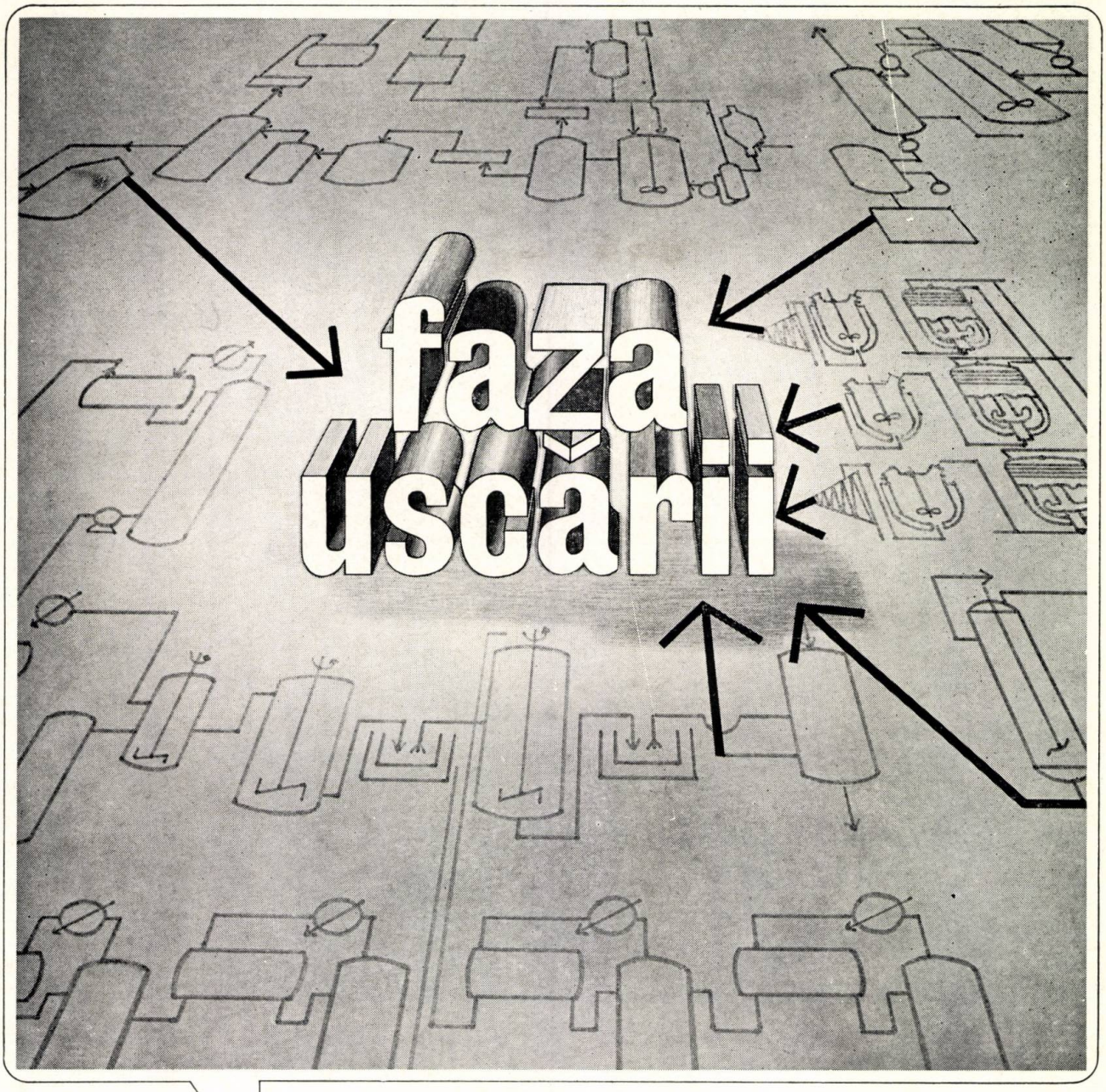
Balanța hidraulică, realizată prin recirculare, a fost principul folosit de British La BOUR la pompa cu auto-umplere din 1922 Acest principiu, care nu a fost niciodată părăsit, constituie o caracteristică a sortimentului de pompe de tip UHL, produse de La BOUR pentru utilizări în domeniul chimic. Seria UHL acoperă regimuri de pînă la 280 m^3/oră şi ridică pînă la 80 metri.



BRITISH
La BOUR
PUMP COMPANY LIMITED

PUBLICOM

Denington Industrial Estate, Wellingborough. Northants. England.
Telefon: Wellingborough 5080 Telex : 31428 Telegrame : La BOUR PUMP WBORO



Indepărtarea apei - a solvenţilor - monomerilor
dintr-un

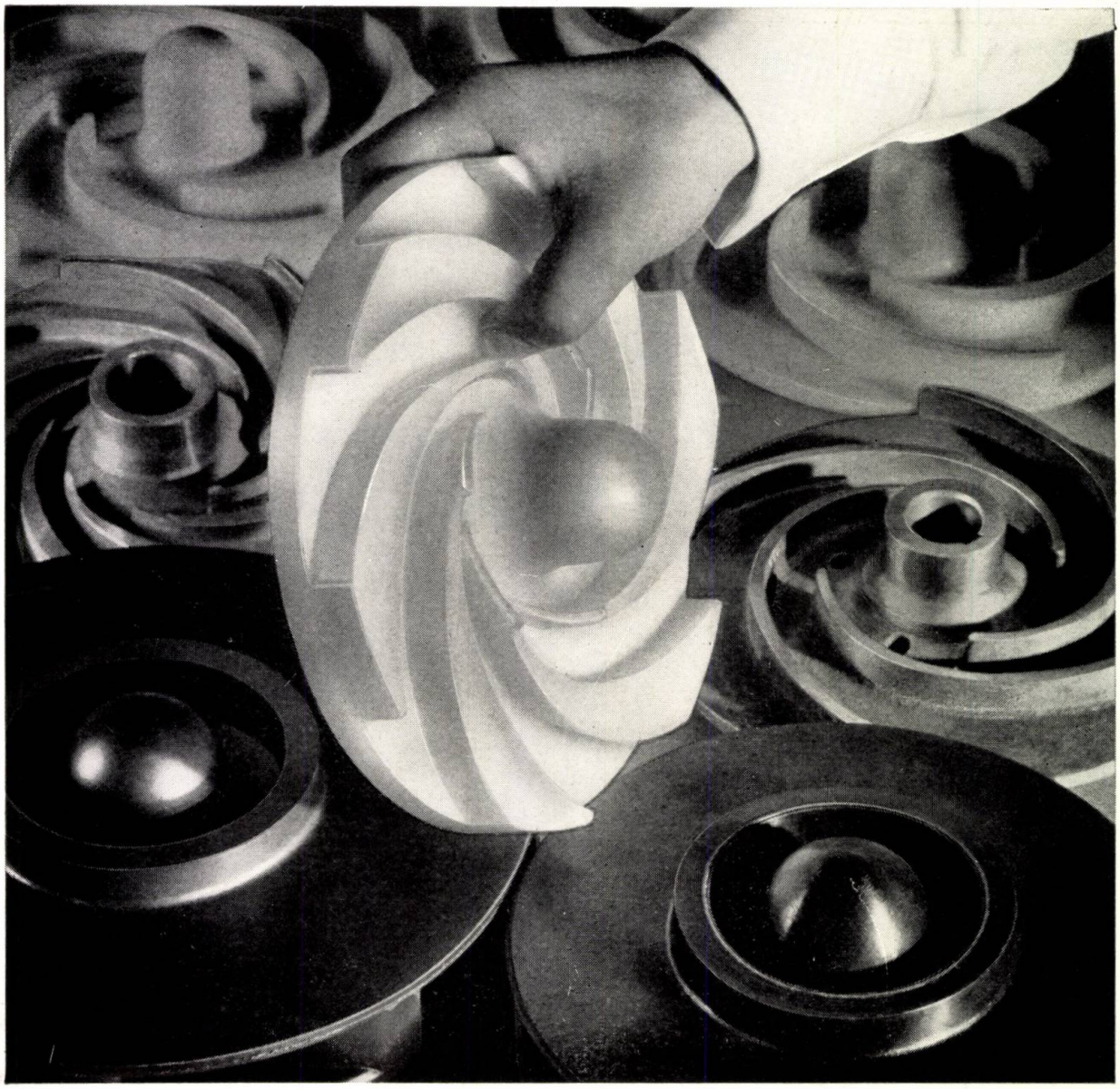
POLIMER

în instalaţiile de uscare prin pulverizare, pneumatice şi de evaporare sub vid

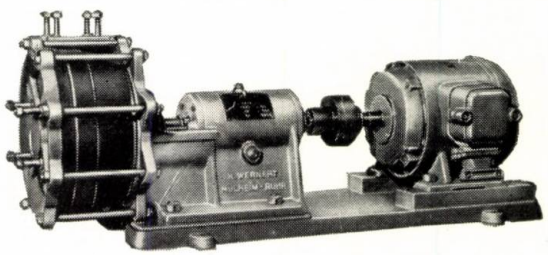
NIRO ATOMIZER
Suspended Particle Processing

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Tel.: (01) 691011 . Telegr.: Atomniro. Telex 15603

PUBLICOM



Alegerea corectă este hotărîtoare!



În special în cazul transportului de acizi şi alte substanţe agresive. Alegerea judicioasă a materialului de fabricaţie în raport cu substanţele de transportat, conferă pompelor noastre toate calităţile necesare unei pompe de acizi. Pompele Wernert sînt apreciate de un cerc larg de beneficiari în întreaga lume.
Indicaţi tipul de substanţă care urmează să fie transportată şi noi alegem materialul optim pentru pompele D-voastră, ca, de exemplu, răşini fenolice, asplit presat, PVC, polipropilenă, polietilenă cu greutate moleculară mare sau alte materiale plastice moderne.
În anul 1928 am produs prima pompă din material plastic pentru transportul acizilor.

Şi de la această dată construim mereu noi tipuri, elaborăm noi proiecte Spre exemplificare, prezentăm pompa noastră RCH 1000: este fabricată din polietilenă de joasă presiune, cu greutate moleculară mare.
Acest material este caracterizat printr-o deosebită rezistenţă la agenţi chimici şi rezistenţă mare la uzură. Specialiştii noştri merg în pas cu progresul rapid, deci în avantajul D-voastră. Vă punem la dispoziţie experienţa noastră pentru rezolvarea problemelor D-voastră. În acest fel puteţi realiza o scădere a preţului de cost şi o creştere a productivităţii.
Vă rugăm să ne scrieţi, şi noi vă vom răspunde imediat conform dorinţelor D-voastră.

H. WERNERT & Co. KG. — 433 Mülheim (Ruhr) R. F. a Germaniei

Aveţi probleme cu acizii?

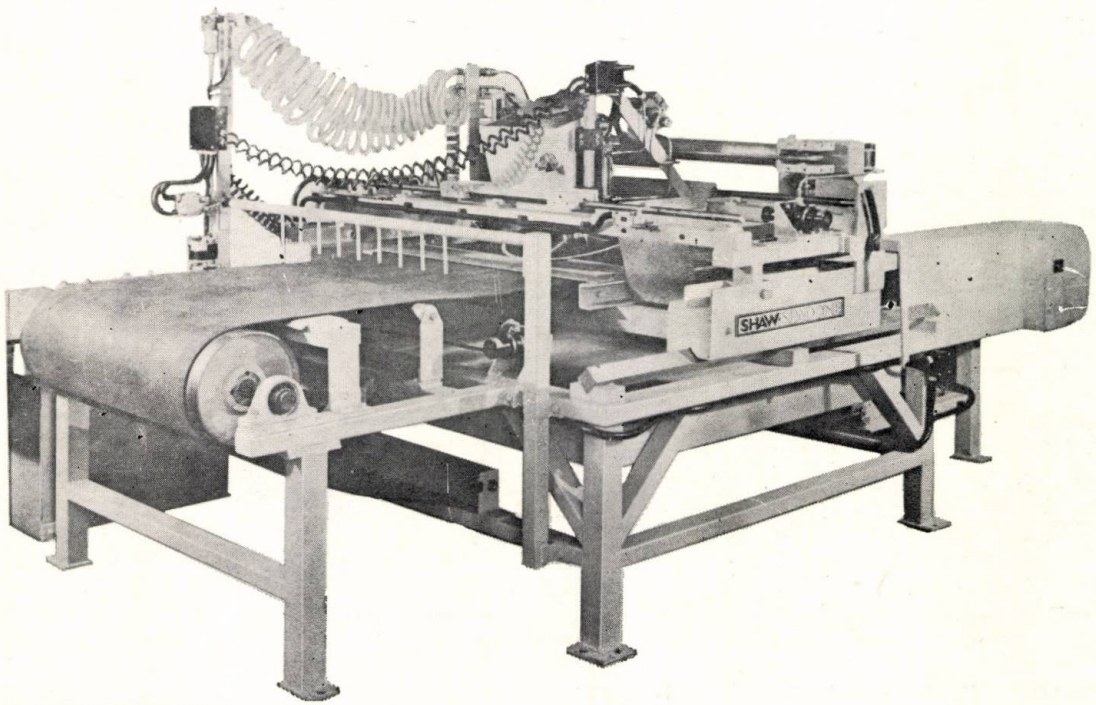
WERNERT–PUMPEN

PUBLICOM

A 1259

ECHIPAMENTUL SHAW-SPADONE

reprezintă ultima expresie a tehnicii în domeniul producţiei de anvelope



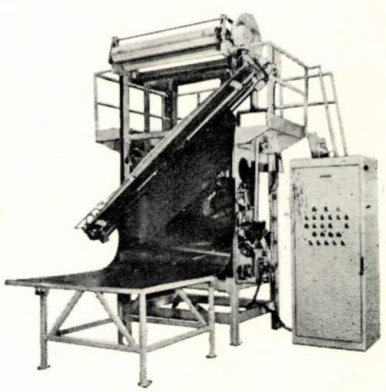
ASTFEL...

MAŞINA DE TĂIAT BENZI DE RULARE

Maşina de tăiat benzi de rulare Shaw-Spadone este concepută pentru viteze mari, de pînă la 22,5 m pe minut şi pentru tăieri de mare precizie pînă la 25 tăieri pe minut. Se recomandă pentru tăierea benzilor de rulare cu o lăţime de pînă la 36" (914 mm) şi o grosime de pînă la 2" (51 mm).

MAŞINA DE TĂIAT ÎN DIAGONALĂ

Maşinile verticale de tăiat în diagonală sînt echipate cu dispozitive automate pentru evacuarea şi ajustarea materialelor realizînd tăierea materialelor la viteze mari, pe o lăţime de pînă la 60" (1524 mm) şi o lungime de pînă la 90" (2286 mm). Printre materialele tipice se numără cord de anvelope, textile de mare rezistenţă, ţesături din sîrmă, materiale Vee pentru curele.



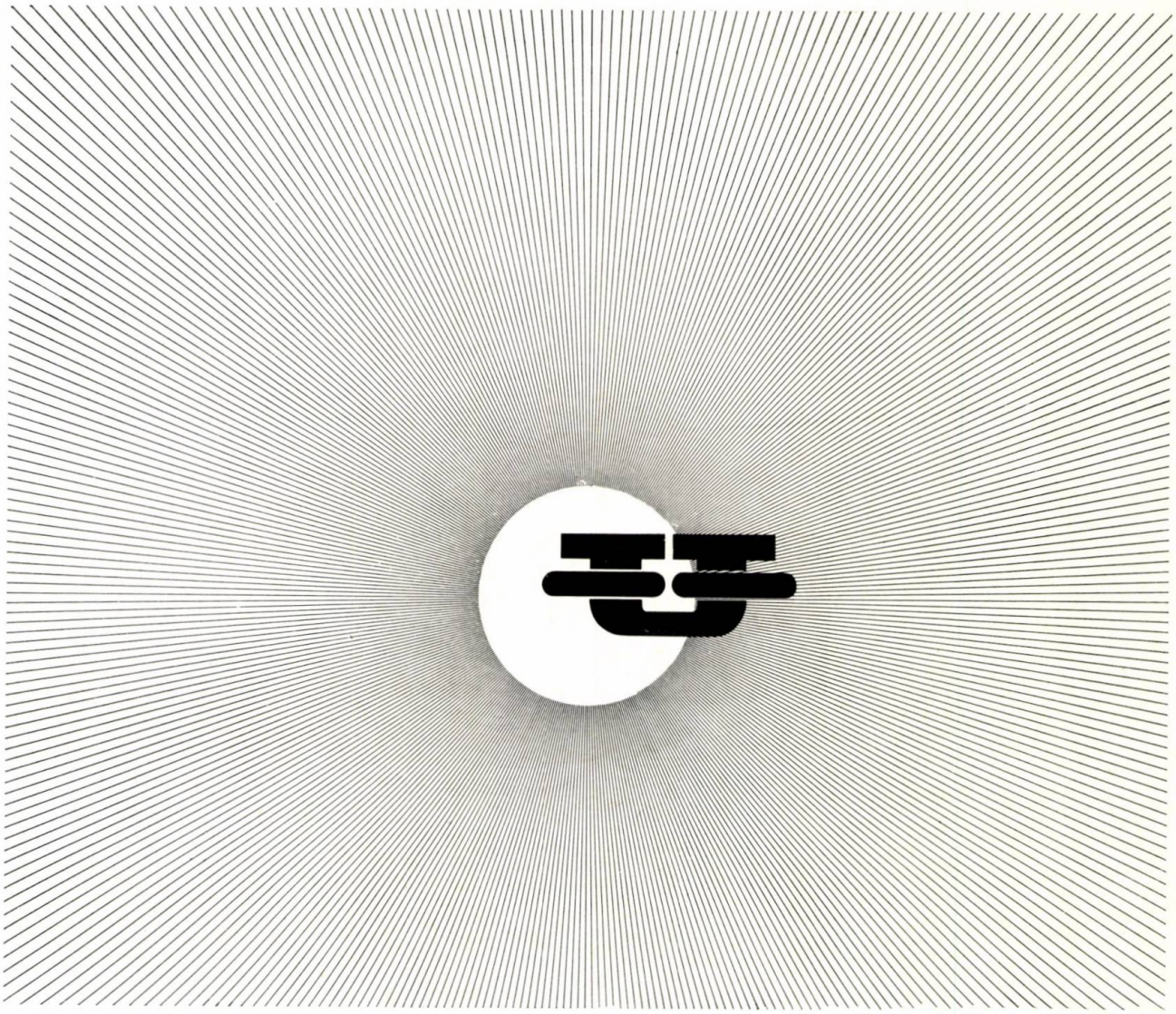
Alte echipamente Shaw-Spadone: Maşini de îmbinare la capete a benzilor de rulare, maşini de tăiat şi stivuit şi o gamă completă de maşini de tăiat baloţi, de la bancuri mici, pînă la maşini mari automate.

Maşini individuale şi uzine complete, precum şi proiecte pentru industria cauciucului şi industria materialelor plastice.
Îndelungata noastră experienţă în domeniul proiectării şi producţiei de maşini pentru industria cauciucului şi industria materialelor plastice ne permite să realizăm proiecte complete pentru uzine, inclusiv instalarea şi pornirea acestora.
Firma Francis Shaw dispune de service-uri în întreaga lume.

FRANCIS SHAW FRANCISSHAW

Firmă producătoare de echipamente pentru industria cauciu cului şi materialelor plastice
Francis Shaw & Co Ltd.
Centrala birourilor de vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester. Tel. 061—223 1313.
Telex: 66—357
Birouri la Londra, Birmingham, Canada, România
Agenţii şi construcţii autorizate în toată lumea.

PUBLICOM



UGILOR

O marcă cu renume mondial

Bazîndu-se pe calitate, varietate mare a produselor,
UGILOR exportă cu regularitate în peste 30 de țări
UGILOR este prezent în cinci continente
UGILOR produce în prezent 200 000 t/an monomeri acrilici
UGILOR, o societate franceză care trece frontierele

Pentru a primi gratuit o documentație, bifați produsul sau produsele din gama care vă interesează :

- ● ACRILONITRIL
- ● ACID CIANHIDRIC
- ● ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- ● METACRILAT DE METIL
- ● METACRILAT DE ETIL
- ● METACRILAT DE BUTIL
- ● METACRILAT DE IZOBUTIL
- ● METACRILAT DE HEXIL
- ● METACRILAT DE HEPTIL
- ● METACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ● METACRIALT DE LAURIL
- ● METACRILAT DE STEARIL
- ● METACRILAT DE DIMETIL-AMINOETIL
- ● MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ● MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- ● DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ● ACID METACRILIC
- ● ACRILAT DE METIL
- ● ACRILAT DE ETIL
- ● ACRILAT DE BUTIL
- ● ACRILAT DE IZOBUTIL
- ● ACRILAT DE HEXIL
- ● ACRILAT DE HEPTIL
- ● ACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ● ACRILAT DIIZOOCTIL
- ● ACID ACRILIC
- ● ACRILAMIDĂ
- ● ACETONITRIL

BON DE DECUPAT

Nume .... Instituție .....

Adresă .....

Trimiteți acest bon completat la Direction Commerciale UGILOR, 34, rue du Général Foy, Paris 8, — FRANCE — Tel. 292.31.00

LISTA REPREZENTANȚELOR ÎN STRĂINĂTATE 1970

CARST & WALKER PTY LTD. — Africa de Sud — 37 Von Brandis Street Johannesburg
BRENNTAG GmbH — Republica Federală a Germaniei — Reichspräsidentenstrasse 21/25 433 Mulheim/Ruhr
JUAN P. DENIS — Argentina — Avenida Roque Saenz Pena. 846 Off. 402/401 BUENOS AIRES
BROWN & DUREAU Ltd. — Australia — Kavanagh & Ireland Streets South MELBOURNE, 3205 Vic. 38—44 Mountain Street SYDNEY 2000 N.S.W.
DONAU CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT — Austria — Am Neumarkt 10 — Postfac 30. 1037 WIEN
ETS V. MARCOUX — Belgia — 4/10, rue du Dobbelenberg 1130 BRUXELLES
SCANBRAS INDUSTRIAL e COMERCIAL S.A. — Brazilia — Rue Marquês de Itú, 70—10 Sao—Paulo
KEXITURA A/S — Danemarca — Römersgade 3 COPENHAGUE K
UGIMICA S. A.— Spania — Torre de Madrid Princesa, 1 — Planta 10 nr. 11 MADRID 8
KINGSLEY & KEITH (CHEMICALS) Ltd. — Anglia — Suffolk House George Street CROYDON, CR 9 3 QL
MANFRED GOTTESMANN — Israel — 22, Lilienblum Street TEL — AVIV
UGITALIA SPA — Italia — Via Privata Vasto 1 — 20121 MILAN
CIA MEXICANA FRANCOLOR SA. — Mexic — Calz. de los Callos, 1 Al 5 MEXICO 17 DF
BROWN & DUREAU Ltd. — Noua Zeelandă — 14 Heather Street Parnell AUCKLAND 1
NEFRAM-CHEMIE N. V. — Olanda — NIJENBURG 75 Buitenveldert AMSTERDAM
A. F. GOUVELA Lda — Portugalia — Avenida Infante Santo 52—10 LISBONNE
AKTIEBOLAGET TREBEC — Suedia — Floragatan 2 S 102 45 STOCKHOLM 5
SUGRO S. A. — Elveția — Sevogelstrasse 21 BALE
PABALK TICARET LIMITED SIRKETI — Turcia — Meşrutiyet Caddesi No. 99/1 Tarhan Han ISTAMBUL
UGINE INDUSTRIES INC. — S.U.A. — 745 Fifth Avenue NEW YORK 10022. N.Y.
MARCEL LEVECQ — Iugoslavia — 18, rue Volney — Paris 2e FRANCE

Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice

— Semitort din sticlă (pentru metodele de injecție, de trefilare și de răsucire)
— Impletituri din mătase de sticlă (pentru aplicații manuale)
— Mătase de sticlă tăiată
— Fire de mătase din sticlă
— Benzi de mătase din sticlă

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ—

un material al prezentului și viitorului

SKLOPLAST

Exportator: Glassexport A.G. Liberec — Cehoslovacia — Telex: 017267—9. Telegrama: Technoglass. Telefon: 315

4. Importator: Mașiniimport, Calea Victoriei 133, București — Vitrocim, str. Blănari 18, București

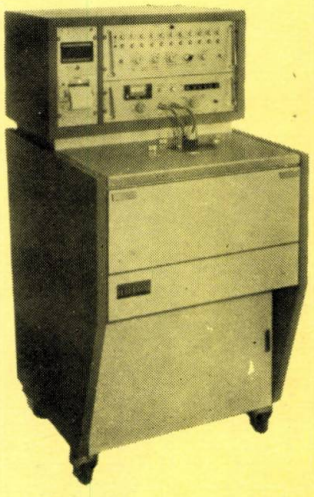
PRODUCĂTOR: VETREX LITOMYŠL, SKLOPLAST TRNAVA

Aparatele ARL sînt folosite de către cele mai importante industrii mondiale, la controlul producției. Și România utilizează aceste aparate. Știați însă că mai putem oferi și o serie de aparate produse de firma noastră afiliată FICA, pentru laboratoarele moderne de cercetare ?

ARL APPLIED RESEARCH LABORATORIES SA
SWITZERLAND

P G D

„Photo-Gonio-Diffusometer" este un fotometru de precizie, folosit la măsurarea luminii difuzate de macromoleculele separate sau de particulele suspendate, în funcție de unghiul de difuzie.



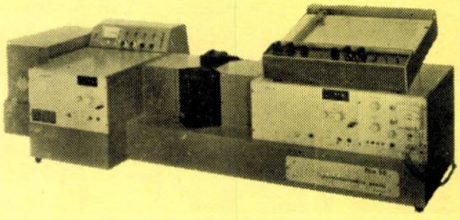
FICA 50

În afară de tipul de aparat PGD, care s-a impus cu succes de mai mulți ani în fotometria luminii difuzate, firma FICA a mai elaborat și tipul FICA 50, un fotometru automat pentru lumina difuzată, dotat cu un calculator analog și indicație digitală. Permite o manevrare rapidă și reduce timpul de prelucrare. Prezintă de asemenea și alte avantaje : epruvete cu volum mic, interval mare de temperatură și termostabilizare bună.

(Fotometria luminii difuzate poate fi folosită pentru: măsurarea greutății moleculare absolute în intervalul de cîteva sute pînă la cîteva milioane ; determinarea formei și mărimii macromoleculelor și particulelor suspendate ; măsurarea anizotropiei moleculelor și particulelor ; controlul stabilității soluțiillor și suspensiilor ; măsurarea luminiscenței și opacității lichidelor. Celor interesați, le putem pune la dispoziție monografia de J. Springer intitulată „Einführung in die Theorie der Lichtstreuung verdünnter Lösungen grösser Moleküle" — Introducere în teoria difuziei de lumină în soluții diluate de macromolecule).

FICA 55

FICA 55 este un fluorimetru spectral cu fascicul dublu, cu două monocromatoare separate pentru impuls și emisie. Pentru explorarea celor două traiectorii ale fasciculului de probă ca și a traiectoriei fasciculului de referință cu contor cuantic, se folosește un sistem modulator original. Pot fi înregistrate atît semnalele distincte, cît și semnalele diferențiate ale celor două probe (epruvete) raportate la semnalul contorului cuantic. Semnalele sînt absolute, adică corectate în impuls și emisie.



VISCOMATIC

Dispozitivul „Viscomatic" elaborat de FICA în colaborare cu CRM din Strassburg, este un viscozimetru capilar automat. Concepția reușită a acestui aparat permite folosirea sa atît în cercetarea fundamentală, cît și în exploatarea practică.
Următoarele operații manuale de lungă durată, necesare în măsurarea viscozității, se efectuează cu dispozitivul „Viscomatic", în mod automat ; măsurarea duratei debitelor ; repetarea măsurării ; măsurarea la concentrații diferite ; înregistrarea valorilor măsurate.

Applied Research Laboratories S.A. En Vallaire CH — 1024 Ecublens/Lausanne-Elveția

WOFATITE

Wofatitele, produse superioare din Bitterfeld

Oferta noastră cuprinde:
schimbători de cationi,
schimbători de anioni,
schimbători cu strat mixt,
răşini de adsorbţie şi
schimbători de ioni
pentru scopuri speciale

sînt primele schimbătoare de ioni din răşini sintetice fabricate pe scară industrială. Sortimentul nostru de schimbători de ioni, Wofatit, reprezintă rezultatul unei experienţe de peste 30 de ani în cercetare, producţie şi aplicare.

Folosirea de Wofatite în diferite domenii de aplicare asigură un randament optim.

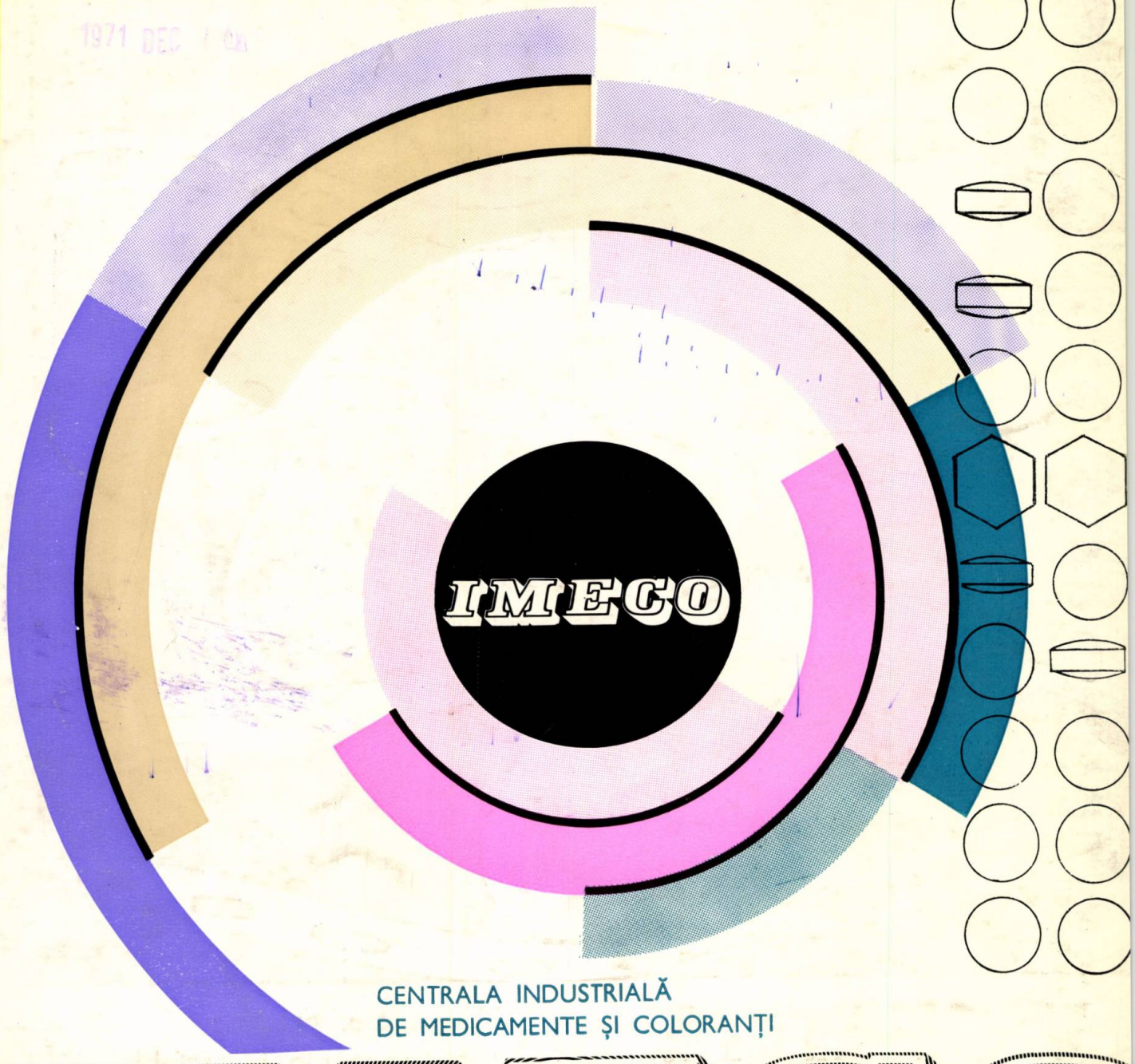
Informaţii de export: CHEMIE-EXPORT-IMPORT
RDG-1055, Berlin, Storkower Str. 133
Telex: 0112171 ahbc
Republica Democrată Germană

BITTERFELD

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD
Deutsche Demokratische Republik

PUBLICOM

1971 DEC



CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI

IMECO

BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Ion Șulea Nr. 246 — Sector 4; Telefon: 12.01.72
Telex: 01 14 48

EXPORT

- Medicamente
- Coloranți
- Reactivi
- Substanțe chimico-farmaceutice
- Cosmetice

IMPORT

- Substanțe farmaceutice
- Intermediari pentru fabricarea coloranților
- Uleiuri eterice pentru fabricarea cosmeticelor

E 1446

RAFINĂRIA

REVISTA DE CHIMIE

OCTOMBRIE

1971

Vol. 22, p. 577 — 640

BUCUREŞTI

ROMÂNIA

10

TIOXIDE R-HD2

PENTRU VOPSELE

TIOXIDE R-HD2 este un pigment cu întrebuințări multiple oferind o gamă largă de aplicații în domeniul vopselelor. Pigmentul se dispersează cu ușurință în toate mediile cu absorpția uleiului 18 și o mare putere de reducere a nuanțelor, dînd vopsiri de o opacitate și o strălucire deosebită. El permite de asemenea să se obțină nuanțe pastel excelente.

TIOXIDE R-HD2 este foarte indicat pentru vopselele cu luciu realizate prin uscare cu aer (inclusiv cele cu înalt grad de alb), vopselele mate cu alkyd, vopselele marine, vopselele de latex lucioase, acoperiri de role și vopselele industriale în general.

TIOXIDE R-HD2 dă rezultate excelente în finisajul aparatelor casnice, lacurile NC, vopselele pastă, grunduri, vopselele de apă legate cu ulei și vopselele apoase pentru pielărie.

Tioxide International

LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON W1X 6BS · ENGLAND

organizație de vînzări pentru grupul de firme British Titan

214Rm-3A

Nr. 10
OCTOMBRIE
VOL. 22
1971

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREŞTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

O. MAIOR şi M. RADU	575—578	Sinteze pe bază de 2-clormetiltiantren
I. VODNÁR şi L. CRISTEA	579—581	Descompunerea hidroperoxizilor organici în cataliză bazică. I. Descompunerea hidroperoxidului de cumen
F. URSEANU şi M. PREOTEASA	583—585	Colorant cationic antrachinonacridonic
D. COSTACHE	586—589	Asupra unor reacţii catalitice de oxidare
T. IONESCU şi R. CĂTUNEANU	590—591	Îndepărtarea calciului din apatit
P. N. ŞTEFĂNESCU	592—600	Îngrăşămintele cu azot
I. PETEU	601—605	Absorbţia amoniacului în fabricaţia sodei
L. BLUM-LAZĂR şi D. GEANĂ	606—609	Obţinerea depunerilor metalice pe suport din material plastic
G. GALAŢCHI	610—617	Determinarea microtexturii catalizatorilor solizi. II. Evaluarea datelor de microtextură din izoterma de adsorbţie—desorbţie
C. FIROIU şi D. CONSTANTINESCU	618—627	Aspecte privind tehnica de cercetare a pilelor de combustie. II

CRONICĂ

582, 617

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

628—633

DOCUMENTARE

634—638

COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă un aspect de la Combinatul chimic Craiova

CHIMIMPORT

EXPORT

INORGANIC SUBSTANCES

- Calcium carbide
- Soda ASH
- Caustic soda
- Sodium bicarbonate
- Sodium silicate
- Calcium chloride
- Lime chloride
- Silicagel
- Sodium dichromate
- Aluminium chloride
- Aluminium sulphate
- Magnesium oxyde
- Magnesium carbonate

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

- Isobutanol
- Octanol (2-ETHYL-HEXANOL)
- Acetone
- Acrylonitrile
- Acetonitrile
- Trichloroethylene
- Methylene chloride
- Propylene
- Phenol
- Alkylamines

CARBON BLACKS

Types: ISAF, ISAF-HS, HAF, HAF-HS, FEF, SRF-I, SRF-II, PMC

AGRICULTURAL CHEMICALS

- Insecticides based on dichlorodiphenyl-trichloro-ethane
- Insecticides based on hexachloro-cyclohexane
- Criptodin (fungicide on basis of Ehtyl-mercurie-chloride)
  2,4 D (weed killer)
- Choline chloride 70% solution (animal feed supplement)

METAL NAPHTENATES

- Lead naphthenate
- Manganese Naphthenate

ORGANIC ACIDS

- Formic acid
- Oxalic acid
- Naphthenic acids

We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

CHIMIMPORT — BUCHAREST — ROMANIA

Bd. Republicii 10 or P. O. Box 525
Cable : CHIMIMPORT BUCHAREST
Telex: 184 and 185—Tel. 16.06.36

CHIMIMPORT
BUCURESTI

CONTENTS

O. MAIOR, M. RADU

Syntheses Based on 2-Chloremethyltiantren..... 575

I. VODNAR, L. CRISTEA

The Decomposition of the Organic Hydroperoxides in the Basic Catalysis. I. Decomposition of Cumen Hydroperoxide 579

F. URSEANU, M. PREOTEASA

A Cationic Anthraquinone-Azidonic Dye 583

D. COSTACHE

Concerning Some Catalytic Oxidation Reactions 586

T. IONESCU, R. CĂTUNEANU

Removing the Calcium from Apatite 590

P. N. ŞTEFĂNESCU

The Nitrogenous Fertilizers..... 592

I. PETEU

Ammonia Absorption in Soda Fabrication..... 601

L. BLUM-LAZĂR, D. GEANĂ

The Obtention of Metallic Deposits on Plastics Support 606

G. GALAŢCHI

Determining the Microtext of Solid Catalysts. II. Estimation of Microtexture Data from the Adsorption-Desorption 610

C. FIROIU, D. CONSTANTINESCU

Some Aspects Concerning the Investigation Technique of Combustion Piles.... 618

I. Vodnar, L. Cristea: **The Decomposition of the Organic Hydroperoxides in the Basic Catalysis. I. Decomposition of Cumen Hydroperoxide**

The decomposition kinetics of cumen hydroperoxide catalysed by bases has been studied and the reaction order has been determined as related to hydroperoxide and the apparent activation energy.
The reaction mechanism explaining the formation of decomposition products is suggested.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr, 10. p. 579
D.C. 661.729:66.097.1

D. Costache: **Concerning Some Catalytic Oxidation Reactions**

The activation energies of the reactions between oxygenated water and bordeaux S and between oxygenated water and hematoxilin, catalysed by cobalt ions, are calculated.
The speed constants and their variation with temperature are measured.
On the basis of these data, the actual speed constants and the preexponential factors are calculated.
It can be concluded that the reactions studied are catalytic reactions and that the catalyst acts both by increasing the reaction speed and by reducing the activation energy.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 10, p. 586
D.C. 66.094.37

T. Ionescu, R. Cătuneanu: **Removing the Calcium from Apatite**

A study of the reaction kinetics of Kola apatite with NHO_3 concentrated at 67% has been carried out on the basis of which the optimum conditions have been established for a technological process in which the yield is 98.6% as compared with phosphorus pentoxide.
The separation of Ca^{2+} is achieved by means of ion exchangers of the strongly acid cationite type. Among the cationites used, the highest retention capacity was that of the cationites Daction CS-6P and vionite CS_2 indigenous resins.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 10, p. 590
D.C. 661.632.12

I. Peteu: **Ammonia Absorption in Soda Fabrication**

The critical analysis of the operation way in 5 soda works allowed to establish the optimum conditions for the development of the ammonicalization stage of the brine in the ammoniacal process of soda production.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 10, p. 601
D.C. 661.321.3

L. Blum-Lazăr, D. Geană: **The Obtention of Metallic Deposits on Plastics Support**

The paper studies the mechanism of the formation process of copper deposits obtained by chemical reduction in solution on plastics support by means of polarization curves and the influence of some physical and chemical parameters on the thickness of these deposits.
The final galvanic nickel deposits obtained on the nonconductor support previously metallized with a copper layer are comparable with those obtained on a metallic copper electrode.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 10, p. 606
D.C. 678.029.6

СОДЕРЖАНИЕ

О. МАЙОР, М. РАДУ

Синтезы на основе 2-хлорметилтиантрена 575

И. ВОДНАР, Л. КРИСТЯ

Разложение органических гидропероксидов в основном катализе. I. Разложение гидропероксида кумена 579

Ф. УРСЯНУ, М. ПРЕОТЯСА

Катионовый краситель акридоновый антрахипон..... 583

Д. КОСТАКЕ

О некоторых каталитических реакциях по окислению 586

Т. ИОНЕСКУ, Р. КЭТУНЯНУ

Удаление кальция из апатита 590

П. Н. ШТЕФЭНЕСКУ

Азотные удобрения..... 592

И. ПЕТЕУ

Поглощение аммиака в производстве соды 601

Л. БЛУМ-ЛАЗЭР, Д. ДЖАНЭ

Получение металлических наплавок на пластмассовой основе 606

Г. ГАЛАЦКИ

Определение микротекстуры твердых катализаторов. II. Оценка данных по микротекстуре из адсорбционо - десорбционного изотерма 610

К. ФИРОЮ, Д. КОНСТАНТИНЕСКУ

Аспекты по технике исследования батерей сгорания II 618

И. Воднар, Л. Кристя: **Разложение органических гидропероксидов в основном катализе. I. Разложение гидропероксида кумена.**

Изучается кинетика разложения гидропероксида кумена в основном катализе и определяется порядок реакции в отношении гидропероксида и кажущейся активационной энергией. Предлагается механизм реакции который объясняет образование продуктов разложения

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 10, p. 579
Д К. 661.729:66.091.7

Д. Костаке: **О некоторых каталитических реакциях по окислению.**

В настоящей работе производится расчет активационных энергии реакций между перекисью водорода-бордо С и перекисью водорода-гематоксилином, катализированных ионами кобальта. Измеряются константы скорости и их изменение в зависимости от температуры. На основании этих данных расчитывают реальные скорости и предпоказательные факторы. Можно вывести заключение что изучаемые реакции являются каталитическими, а катализатор действует как на повышение скорости реакции, так и на понижение активационной энергии

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 10, p. 586
Д. К. 66.094.37

Т. Ионеску, Р. Кэтуняну: **Удаление кальция из апатита**

Предпринимают изучение кинетики реакции кольского апатита с NHO_2 с концентрацией в 67%, после которого устанавливают оптимальные условия технологического процесса, при котором выход в отношении пентоксида фосфора равен 98,6%. Отделение Ca^{2+} производится при помощи ионообменников, типа очень окисленного катионита. Из применяемых катионитов, самую большую задерживающую способность имеют катиониты Дактион КС-6Р и Вионит $КС_2$ отечественные смолы.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 10, p. 590
Д. К. 661.632.12

И. Петеу: **Поглощение аммиака в производстве соды**

Из критического анализа способа работы на 5 заводах соды, устанавливаются оптимальные условия по прохождению фазы аммиацирования рассола в процессе аммиачной фазы при производстве соды.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 10, p. 601
D.K. 661.321.3

Л. Блум-Лазэр, Д. Джанэ: **Получение металлических наплавок на пластмассовой основе.**

В работе изучается механизм процесса образования наплавки из меди, полученной путем химической редукции в растворе, на основе из пластической массы при помощи поляризированных кривых и влияния ряда физико-химических параметров на толщину этих наплавок. Конечные гальванические напластования из никеля полученные на непроводниковой, предварительно металлизированной подложке слоем меди, можно сравнить с теми которые получаются на медном металлическом электроде.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 10, p. 606
Д.К. 678.029.6

INHALT

O. MAIOR, M. RADU

Synthese auf Grund des 2-Chlormethyl-thiantrens 575

I. VÓDNAR, L. CRISTEA

Zersetzung der organischen Hydroperoxyde in basischer Katalyse. I. Zersetzung der Kumen-Hydroperoxyde 579

F. URSEANU, M. PREOTEASA

Kathionischer Anthrachinon- und Akrydin-farbstoffe 583

D. COSTACHE

Über einige katalytische Oxydations-reaktionen 586

T. IONESCU, R. CĂTUNEANU

Entfernung des Kalziums aus dem Apatit 590

P. N. ŞTEFĂNESCU

Stickstoffdünger 592

I. PETEU

Ammoniakabsorbtion bei der Sodaherstel-lung 601

L. BLUM-LAZĂR, D. GEANĂ

Erzielung metallischer Überzüge auf Kunststoffträger 606

G. GALAŢCHI

Bestimmung der Mikrotextur fester Kata-lysatoren. II. Auswertung der Mikrotextur-daten aus der Adsorbtions-Desorbtions-Isotherme 610

C. FIROIU, D. CONSTANTINESCU

Aspekte der Forschungstechnik der Brenn-zellen. II. 618

I. Vodnar, L. Cristea: **Zersetzung der organischen Hydroperoxyde in basischer Katalyse I. Zersetzung der Kumen-Hydroperoxyde**

Die Verfasser untersuchen die Zersetzungskinetik des basisch katalysierten Kumen-Hydroperoxyds und bestimmen die Grösse der Reaktion im Verhältnis zum Hydroperoxyd und der scheinbaren Aktivierungsenergie.
Es wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der die Bildung der Zersetzungsprodukte erklärt.

Rev. Chem. **22,** 1971, nr. 10, p. 579
D.K. 661.729:66.097.1

D. Costache: **Über einige katalytische Oxydationsreaktionen**

Der Vefasser berechnete die Aktivierungsenergien der Reaktionen zwischen Wasserstoffsuperoxyd — Bordeaux S und Wasserstoffsuperoxyd — Hematoxylin, die mit Kobaltionen katalysiert wurden. Es werden die Geschwindigkeitskonstanten und deren Veränderungen im Verhältnis zur Temperatur gemessen. Auf Grund dieser Daten werden die realen Geschwindigkeitskonstanten und die vorexperimentalen Faktoren berechnet.
Man gelangt zur Schlussfolgerung, dass die untersuchten Reaktionen katalytischer Art sind, und dass der Katalysator sowohl durch die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit als auch durch die Verminderung der Aktivierungsgeschwindigkeit aktioniert.

Rev. Chim., **22,** 1971, nr. 10, p. 586
D.K. 66.094.37

T. Ionescu, R. Cătuneanu: **Entfernung des Kalziums aus dem Apatit**

Die Verfasser untersuchen die Reaktionskinetik des Kola-Apatits mit NHO_3, in einer Konzentration von 67% und setzen auf dieser Grundlage die optimalen Bedingungen eines technologischen Prozesses fest, bei dem die Ausbeute, im Verhältnis zu Phosphorpentoxyd, 98,6% ausmacht.
Die Trennung des Ca^{2+} erfolgt mit Hilfe stark saurer, kathionischer Ionenaustauscher. Von den Verwendeten Kationnaustauschern wiesen Daction CS-6P und Vionit CS_2, einheimische Harze, die beste Rückhaltfähigkeit auf.

Rev. Chim., **22,** 1971, nr. 10, p. 590
D.K. 661.632.12

I. Peteu: **Ammoniakabsorbtion bei der Sodaherstellung**

Auf Grund einer kritischen Analyse der Betriebsvoraussetzungen in fünf Sodawerken, werden die optiamlen Bedingungen für den Verlauf der Ammonifikationsphase der Lake während des Ammoniakalprozesses in der Sodaherstellung festgelegt.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 10, p. 601
D.K. 661.321.3

L. Blum-Lazăr, D. Geană: **Erzielung metallischer Überzüge auf Kunststoffträger**

Mit Hilfe der Polarisationskurven wird der Bildungsvorgang der, durch chemische Reduktion in der Lösung erzielten Kupferabsetzungen auf Kunststoffträger untersucht und der Einfluss einiger physikalischen und chemischen Parameter auf die Dicke dieser Überzüge festgestellt.
Die endgültige galvanische Vernickelung der vorangehend, mit einer Kupferschicht metallisierten nichtleitenden Träger sind von gleicher Güte, wie auf metallischer Kupferelektrode.

Rev. Chim., **22,** 1971, nr. 10, p. 606
D.K. 678.029.6

SOMMAIRE

O. MAIOR, M. RADU

Synthèses à base de 2-chloreméthyltiantren..... 575

I. VODNAR, L. CRISTEA

La décomposition des hydroperoxydes organiques en catalyse basique. I. La décomposition de l'hydroperoxyde de cumen 579

F. URSEANU, M. PREOTEASA

Colorant cationique anthraquinone-acrydonique 583

D. COSTACHE

Au sujet de certaines réactions catalytiques d'oxydation 586

T. IONESCU, R. CĂTUNEANU

Elimination du calcium de l'apatite 590

P. N. ŞTEFĂNESCU

Les engrais azotés..... 592

I. PETEU

L'absorption de l'ammoniac dans la fabrication de la soude..... 601

L. BLUM-LAZĂR, D. GEANĂ

Obtention des dépôts métalliques sur support de matière plastique..... 606

G. GALAŢCHI

Détermination du microtexte des catalyseurs solides. II. Evaluation des données de microtexture de l'isotherme d'adsorption-désorption 610

C. FIROIU, D. CONSTANTINESCU

Aspects relatifs à la technique de recherche des piles de combustion 618

I. Vodnar, L. Cristea: **La décomposition des hydroperoxydes organiques en catalyse basique I. La décomposition de l'hydroperoxyde de cumen**

Les auteurs étudient la cinétique de la décomposition de l'hydroperoxyde de cumen catalysée par des bases et déterminent l'ordre de réaction en rapport avec l'hydroperoxyde et l'énergie d'activation apparente. On propose un mécanisme de réaction qui explique la formation des produits de décomposition.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 10, p. 579
C.D. 661.729:66.097.1

D. Costache: **Au sujet de certaines réactions catalytiques d'oxydation**

On calcule les énergies d'activation des réactions entre l'eau oxygénée — bordeaux S et eau oxygénée — hématoxiline, catalysées par les ions de cobalt.
On mesure les constantes de vitesse et leur variation avec la température.
Sur la base de ces données, on calcule les constantes réelles de vitesse et les facteurs préexponentiels On peut tirer la conclusion que les réactions étudiées sont des réactions catalytiques et que le catalyseur agit autant par l'augmentation de la vitesse de réaction que par la diminution de l'énergie d'activation.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 10, p. 586
C.D. 66.094.37

T. Ionescu, R. Cătuneanu: **Elimination du calcium de l'apatite**

Une étude de la cinétique de la réaction de l'apatite de Kola au NHO_3 concentré à 67% a été effectuée ce qui a permis d'établir les conditions optimums d'un processus technologique où le rendement par rapport au pentoxyde de phosphore est de 98,6%.
La séparation du Ca^{2+} est réalisée à l'aide des échangeurs d'ions du type cationite fortement acide Parmi les cationites utilisés, la capacité de rétention la plus élevée a été celle des cationites Daction CS-6P et vionite CS_2, résines indigènes.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 10, p. 590
C.D. 661.632.12

I. Peteu: **L'absorption de l'ammoniac dans la fabrication de la soude**

En partant de l'analyse critique des modes d'opération dans 5 usines de soude, l'auteur établit les conditions optimums pour le déroulement de la phase d'ammoniacalisation de la saumure dans le processus ammoniacal de la fabrication de la soude.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 10, p. 601
C.D. 661.321.3

L. Blum-Lazăr, D. Geană: **Obtention des dépôts métalliques sur support de matière plastique**

On étudie le mécanisme du processus de formation des dépôts de cuivre, obtenus par réduction chimique en solution, sur support de matière plastique, à l'aide des courbes de polarisation, ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur l'épaisseur de ces dépôts.
Les dépôts galvaniques finals obtenus sur le support non conducteur métallisé au préalable par une couche de cuivre sont comparables à ceux obtenus sur un électrode de cuivre métallique.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 10, p. 606
C.D. 678.029.6

O. Maior și M. Radu

SINTEZE PE BAZĂ DE 2-CLORMETILTIANTREN

În ultimii ani, tiantrenul și derivații săi se studiază din ce în ce mai mult, datorită atît aplicațiilor practice, cît și studiilor teoretice la care se pretează acești compuși. Din literatura de specialitate [1] se reliefează faptul că derivații monosubstituiți ai tiantrenului se obțin dificil, fapt pentru care aceste substanțe sînt mai puțin studiate decît derivații polisubstituiți. În această lucrare se descriu sinteza și proprietățile unor noi derivați monosubstituiți ai tiantrenului, care au fost preparați în vederea cercetării proprietăților lor fizico-chimice și a acțiunii antimicrobiene.

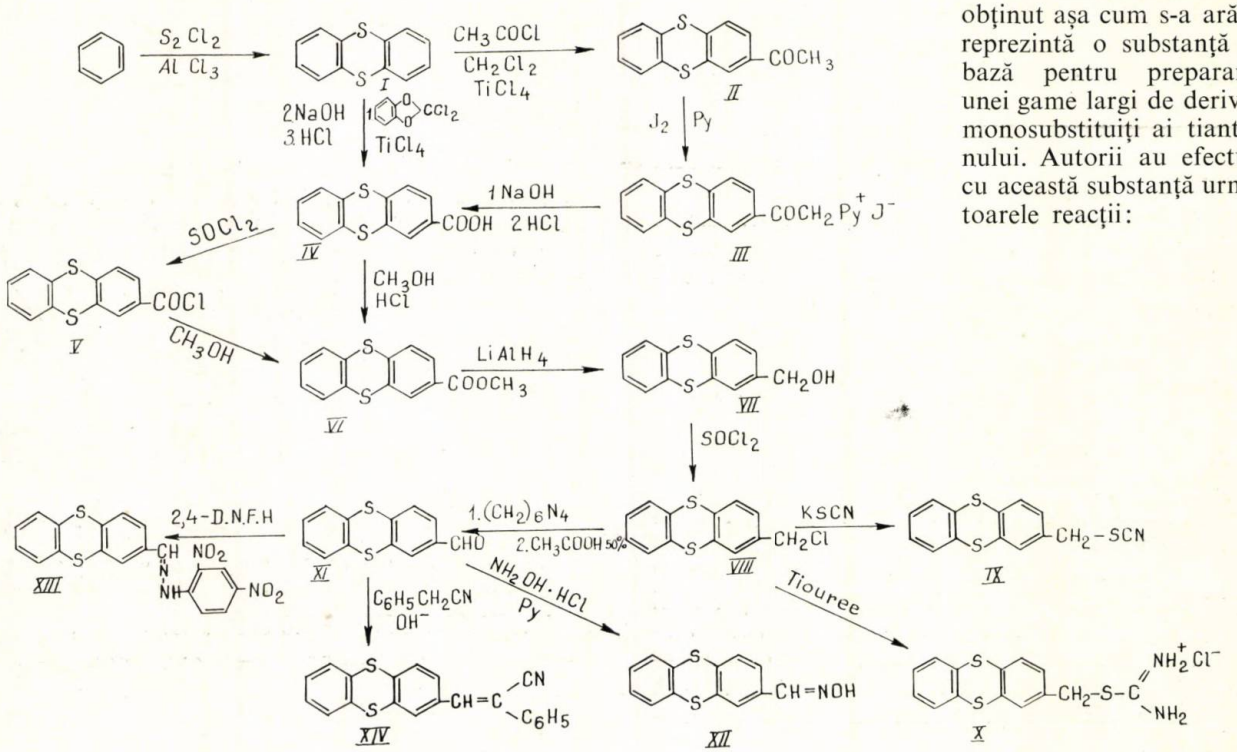
Deoarece încercările de clormetilare directă a tiantrenului nu au reușit, s-a sintetizat 2-clormetiltiantrenul, parcurgînd următoarele etape:

Tiantrenul (I) a fost preparat prin tratarea benzenului cu S_2Cl_2 în prezență de $AlCl_3$ anhidră [2]. Acesta a fost supus unei reacții de acetilare Friedel-Crafts, utilizînd ca solvent sulfura de carbon, iar drept catalizator $AlCl_3$ anhidră, obținîndu-se 2-acetiltiantrenul (II), cu un randament variind între 40 și 60%, în concordanță cu datele din literatură [3—5].

Încercarea de a sintetiza 2-acetiltiantrenul în condițiile descrise în literatură [6], pentru obținerea cu randamente foarte bune a 2-acetilfenoxatiinei (în care se folosește ca solvent clorura de metilen și drept catalizator $TiCl_4$) a dus la randamente foarte slabe (5%) de 2-acetiltiantren. Acest fapt se poate explica prin efectul + T mai slab al heteroatomului de sulf, comparativ cu cel al oxigenului, ceea ce creează o densitate electronică mai mică în pozițiile 2, 3, 7, 8- în tiantren, comparativ cu pozițiile 2, 8 (para față de oxigen) din fenoxatiină, de unde și necesitatea utilizării unor condiții mai energice în reacțiile de substituții electrofile efectuate pe tiantren.

2-Acetiltiantrenul (II), printr-o reacție King, trece cu randament bun în sarea de piridiniu (III). Aceasta, prin hidroliză duce la 2-carboxitiantren (IV). Din acid s-a preparat esterul metilic (VI), fie prin intermediul clorurii acide (V), fie direct prin esterificarea 2-carboxitiantrenului în exces de metanol și acid clorhidric gazos. Atît esterul metilic, cît și clorura acidă obținute de autori, prin recristalizarea produșilor bruți, prezintă un punct de topire cu cîteva grade mai ridicat decît cel menționat în literatură. Prin reducerea esterului metilic (VI) cu $LiAlH_4$, se formează, cu randament bun, alcoolul corespunzător (VII), care, cu clorură de tionil, duce la compusul (VIII).

2-Clormetiltiantrenul obținut așa cum s-a arătat reprezintă o substanță de bază pentru prepararea unei game largi de derivați monosubstituiți ai tiantrenului. Autorii au efectuat cu această substanță următoarele reacții:



Prin tratarea cu KSCN în metanol se obține cu randament bun rodanometilderivatul (IX), iar cu tioureea, se obține sarea de izotiouroniu (X). Printr-o reacție Sommelet, 2-clormetiltiantrenul a fost transformat în 2-formiltiantren (XI), substanță caracterizată de autori prin oxima (XII), 2,4-dinitrofenilhidrazona (XIII) și β-(2-tiantrenil) α-fenilacrilonitrilul (XIV).

Sarea de izotiouroniu (X) prezintă „in vitro" o acțiune antimicrobiană semnificativă față de unii germeni gram-pozitivi și gram-negativi, mai intensă decît compusul (III) (tabela 1), ceea ce justifică extinderea în viitor a cercetărilor în această direcție, în vederea sintetizării unor compuși mai activi.

Partea experimentală

Prepararea tiantrenului (I). Substanța a fost obținută după indicațiile lui G i l m a n și S w a y a m p a t i [2], cu un randament variind între 66 și 69%; p.t. = 155—156°C (lit. 155,9 [7] 157, 5—157,8 [8]).

Prepararea 2-acetiltiantrenului (II). Peste 144 g tiantren, 840 ml sulfură de carbon și 87,1 g $AlCl_3$ anhidră, se picură, sub refluxare și agitare pe baia de apă, 65,6 ml clorură de acetil, timp de 4 ore. După prelucrarea obișnuită se obțin 80 g 2-acetiltiantren brut (rdt. 43,6%) cu p.t. = 73—75°C (73—74°C [4]). O porțiune de produs a fost purificată prin încă trei recristalizări din etanol, obținîndu-se cristale albe de 2-acetiltiantren cu p.t. = 83—84°C (85—86°C [3] și 77—79°C [5]).

Folosind aceleași cantități de reactivi, dar înlocuind solventul cu clorură de metilen, iar drept catalizatori folosindu-se $AlCl_3$ sau $TiCl_4$, s-au obținut randamente scăzute de (II), între 5 și 15%.

Sinteza 2-ω (iodpiridiniuacetil)-tiantrenului (III) Se refluxează 5 ore un amestec format din 40 g acetiltiantren, 40 g iod și 80 ml piridină anhidră. După răcire, masa solidă obținută se triturează cu apă, se filtrează la trompă, se spală cu etanol, se usucă, obținîndu-se 55 g sare de piridiniu, sub formă de cristale brun-oranj, cu p.t. = 197—199°C. După recristalizare din amestec DMF—alcool, în proporție de 1:1, se obțin cristale galben-oranj, cu p.t. = 199—200°C.

găsit % S : 13,51

Calculat pentru $C_{19}H_{14}ONIS_2$ % S : 13,84

Prepararea 2-carboxitiantrenului (IV). Se încălzește timp de o oră, pe baia de apă, un amestec de 53 g sare de piridiniu (III) brută, 35 g NaOH și 500 ml apă, cînd totul trece într-o soluție brună. Se acidulează cu 40—50 ml HCl concentrat, iar precipitatul depus se filtrează la trompă, se spală cu apă, apoi cu alcool și se usucă, obținîndu-se 28 g cristale alb-cenușii de 2-carboxitiantren brut, cu p.t. = 210—215°C (94,2%). O porțiune, după recristalizare, din acid acetic prezintă p.t. = 225—226°C (lit. 225—226°C [9]).

În vederea obținerii unor randamente mai bune, s-a folosit și reacția G r o s s [10]. Astfel, pornind de la 25 g tiantren, 250 ml clorură de metilen, 25 ml pirocatechindiclormetileneter și 23 ml $TiCl_4$, după prelucrare obișnuită se obțin în final 16 g (rdt. 53%) 2-carboxitiantren pur.

Prepararea clorurii acide a 2-carboxitiantrenului (V). Peste 31 g 2-carboxitiantren brut (p.t. = 210—215°C) se adaugă 70 ml clorură de tionil. Se refluxează pe baia de apă (60—70°C) timp de 10—15 min, pînă tot acidul trece în soluție. Se îndepărtează clorura de tionil prin distilare la trompă. Se obține un ulei care, prin ținere pe gheață, se prinde în masă. După purificare, prin recristalizare din benzină de extracție, se obțin cristale galben-portocalii de clorură acidă, cu p.t.=73—75°C (rdt. 91%). O porțiune este recristalizată din nou, obținîndu-se cristale cu p.t. = 82—83°C (p.t. = 76—77°C [4]):

IR (CS_2) ν C = O : 1765 cm^{-1}; 4H : 750 cm^{-1}; 2H: 830 cm^{-1}.

Prepararea 2-carbmetoxitiantrenului (VI). Se introduc 2,5 g 2-carboxitiantren în 20 ml alcool metilic saturat cu HCl gazos. După ce se menține 24 ore la temperatura camerei, se îndepărtează alcoolul prin distilare. Reziduul se alcalinizează cu o soluție de carbonat de sodiu, iar cristalele obținute se spală cu apă pînă la reacție neutră. După uscare și recristalizare din metanol, se obțin 2 g ester (rdt. 77%), cu p.t. = 76—77°C, corespunzător cu literatura [4]. După o nouă recristalizare din metanol, se obține ester cu p.t. = 83—84°C.

Același ester se obține și prin tratarea a 10 g clorură acidă (V) cu 30 ml metanol. După îndepărtarea metanolului și recristalizare din același solvent, se obțin foițe albe lucioase cu p.t. =83—84°C (86%).

Sinteza 2-metiloltiantrenului (VII). Într-un balon cu trei gîturi de 2,5 l, prevăzut cu agitator mecanic, refrigerent ascendent și pîlnie de picurare, s-au introdus 10 g $LiAlH_4$ și 820 ml eter anhidru. Din pîlnie, se picură sub agitare, la temperatura camerei, timp de o oră, o soluție de 30 g 2-carbmetoxitiantren în 200 ml eter anhidru. Amestecul de reacție se descompune cu atenție, ținîndu-se pe gheață. Se adaugă apoi H_2SO_4 diluat, pînă se dizolvă precipitatul format inițial. Stratul eteric se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După îndepărtarea eterului se obțin cristale alb-cenușii, cu p.t. = 80—81°C. După recristalizare din benzină de extracție, rezultă cristale alb-gălbui de 2-metiloltiantren (10,5 g; rdt. 38%), cu p.t. = =86—87°C.

găsit % S : 26,15

Calculat pentru $C_{13}H_{10}OS_2$ % S : 26,03

IR (KBr) ν OH = 1040 cm^{-1}; 4H = = 755 cm^{-1}; 2H = 825 cm^{-1}; ν CH_2 = 2880,2930 cm^{-1} și ν OH = = 3300—3480 cm^{-1}.

Sinteza 2-clormetiltiantrenului (VIII). Într-un balon cu fund rotund de 250 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, se suspendă 10,5 g 2-metiloltiantren în 60 ml benzen anhidru. Se adaugă 30 ml clorură de tionil, cînd are loc o reacție energică, obținîndu-se o soluție de culoare portocaliu-închis. După 10—15 min se îndepărtează, la trompă, clorura de tionil în exces și benzenul. Reziduul se recristalizează din benzină de extracție, obținîndu-se cristale de 2-clormetiltiantren, cu p.t. = 106—107°C (9,8 g; rdt. 97%). Cu acidul sulfuric concentrat se obține o coloratie violetă, a cation-radicalului respectiv.

găsit % S : 24,05

Calculat pentru $C_{13}H_9ClS_2$ % S : 24,21

IR (KBr) 4H = 755 cm^{-1}; 2H = 825 cm^{-1}; νCH_2 = = 2870, 2930 cm^{-1}.

Se menționează și încercarea de clormetilare directă a tiantrenului. Într-un balon cu trei gîturi de 1,5 l, prevăzut cu agitator mecanic și refrigerent ascendent, se introduc 100 g tiantren, 300 ml acid acetic glacial, 28 g paraformaldehidă și 22 ml acid fosforic. Se încălzește pe baia de apă (75—85°C) sub agitare puternică, timp de 12 ore, o parte de tiantren rămînînd în suspensie. Prin prelucrarea amestecului de reacție se recuperează tiantrenul inițial.

Sinteza 2-rodanometiltiantrenului (IX). Un amestec de 0,9 g 2-clormetiltiantren, 0,4 g rodanură de potasiu și 15 ml alcool metilic, se refluxează timp de o oră pe baia de apă. Amestecul de reacție se toarnă în apă, iar cristalele obținute se filtrează și se usucă. După recristalizare din etanol se obțin cristale albe, cu p.t. = 92°C (rdt. 70%).

găsit % S : 33,72

Calculat pentru $C_{14}H_9NS_3$ % S : 33,46

IR (KBr) ν SCN = 2160 cm^{-1}; 4H = = 765 cm^{-1}; 2H = 835 cm^{-1}; νCH_2 = 2860, 2930 cm^{-1}

Sinteza clorurii de S-(2-tiantrenometil)-izotiouroniu (X). Un amestec de 1,32 g 2-clormetiltiantren, 0,38 g tiouree și 10 ml acetonă se refluxează pe baia de apă timp de 20 min, cînd se obține un precipitat alb. Se filtrează, se usucă; p.t. brut = 220°C. Produsul a fost recristalizat din alcool, obținîndu-se cristale incolore cu p.t. = 229—230°C cu descompunere (0,8 g; rdt. 65%).

găsit % S : 28,51

Calculat pentru $C_{14}H_{13}N_2ClS_3$ % S : 28,21

Sinteza 2-formiltiantrenului (XI). Într-un balon de 100 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc 10 g 2-clormetiltiantren și 30 ml cloroform. Se adaugă 5,5 g urotropină, apoi se încălzește pe baia de apă pînă la reflux (5 min). După cîteva ore de ședere la temperatura camerei se îndepărtează cloroformul, obținîndu-se 15 g sare de hexametilentetramină brută cu p.t. = 180—182°C. Produsul brut se refluxează 2 ore cu acid acetic 50% (adus cu o soluție de hidroxid de sodiu la *p*H = 3—3,5). Se lasă pînă a doua zi, cînd se obțin cristale galbene de aldehidă, cu p.t. = 60—61°C, alături de aldehidă brută sub formă uleioasă. Uleiul este reluat cu apă și 25 ml clorură de metilen. Se îndepărtează stratul apos, iar faza organică, după spălare cu apă, se usucă pe $CaCl_2$. După îndepărtarea solventului, uleiul se însămînțează cu cîteva cristale de aldehidă, obținute anterior, cînd totul se prinde în masă (4,8 g; rdt. 52%). Produsul brut se recristalizează din acid acetic 50%, obținîndu-se cristale gălbui de 2-formiltiantren cu p.t. = 75—76°C. Făcîndu-se cromatografia în strat subțire (silicagel G) a produsului uleios, cu eluent benzen — benzină de extracție 1:1, se obține un spot uniform de 2-formiltiantren (R.f. = 0,7). Pe linia de start rămîne o impuritate care nu conține gruparea carbonil (proba cu 2,4-dinitrofenilhidrazină).

găsit % S : 26,01

Calculat pentru $C_{13}H_8OS_2$ % S : 26,24

IR (KBr) ν CO = 1700 cm^{-1}; 4H = 755 cm^{-1}; 2H = 825 cm^{-1}.

Sinteza 2-tiantrenilaldoximei (XII). Se dizolvă 1 g 2-formiltiantren într-un amestec de 6 ml alcool etilic absolut și 8 ml piridină anhidră. Se adaugă 1,5 g clorhidrat de hidroxilamină și se refluxează cu agitare ocazională 2 ore. Se îndepărtează prin distilare cea mai mare parte din alcool, apoi se toarnă în apă. Se obține un ulei care se prinde în masă prin răcire pe gheață; p.t. = 135—136°C. După recristalizare din alcool etilic, se obțin ace albe de 2-tiantrenilaldoximă cu p.t. = 137—138°C (0,6 g; rdt. 56,6%).

găsit % S: 24,36

Calculat pentru $C_{13}H_9ONS_2$ % S : 24,72

IR (KBr) ν C = N (exociclic); 1635 cm^{-1}; 4H = 755 cm^{-1}; 2H = 825 cm^{-1}.

Sinteza 2,4-dinitrofenil-(2-formiltiantrenil)-hidrazonei (XIII). Tratînd o soluție alcoolică de 2-formiltiantren cu cantitatea echimoleculară dintr-o soluție de 2,4-DNFH, se obține (XIII) care, după recristalizare din alcool, se prezintă sub forma unei pulberi roșii, cu p.t. = 289—290°C (rdt. 80%).

Sinteza β-(2-tiantrenil)-α-fenilacrilonitrilului (XIV). Se dizolvă prin încălzire 0,5 g 2-formiltiantren în 10 ml alcool etilic absolut. Se adaugă apoi 0,3 ml cianură de benzil și o picătură de hidroxid de potasiu 30%. Se agită ocazional 15 min, cînd se obțin cristale galbene de (XIV); p.t. = 115—116°C. După recristalizare dintr-un amestec de benzină — benzen 3:1, se obțin cristale aciculare galbene cu p.t. = 128—129°C

(rdt. 80%). Cu acidul sulfuric concentrat dă o coloraţie violetă.

găsit % S : 18,25

Calculat pentru $C_{21}H_{13}NS_2$ % S : 18,67

IR (KBr) ν C = C: 1650 cm^{-1}; 4H = 765 cm^{-1}; 2H = 825 cm^{-1}; ν C $\equiv$ N: 2225 cm^{-1}.

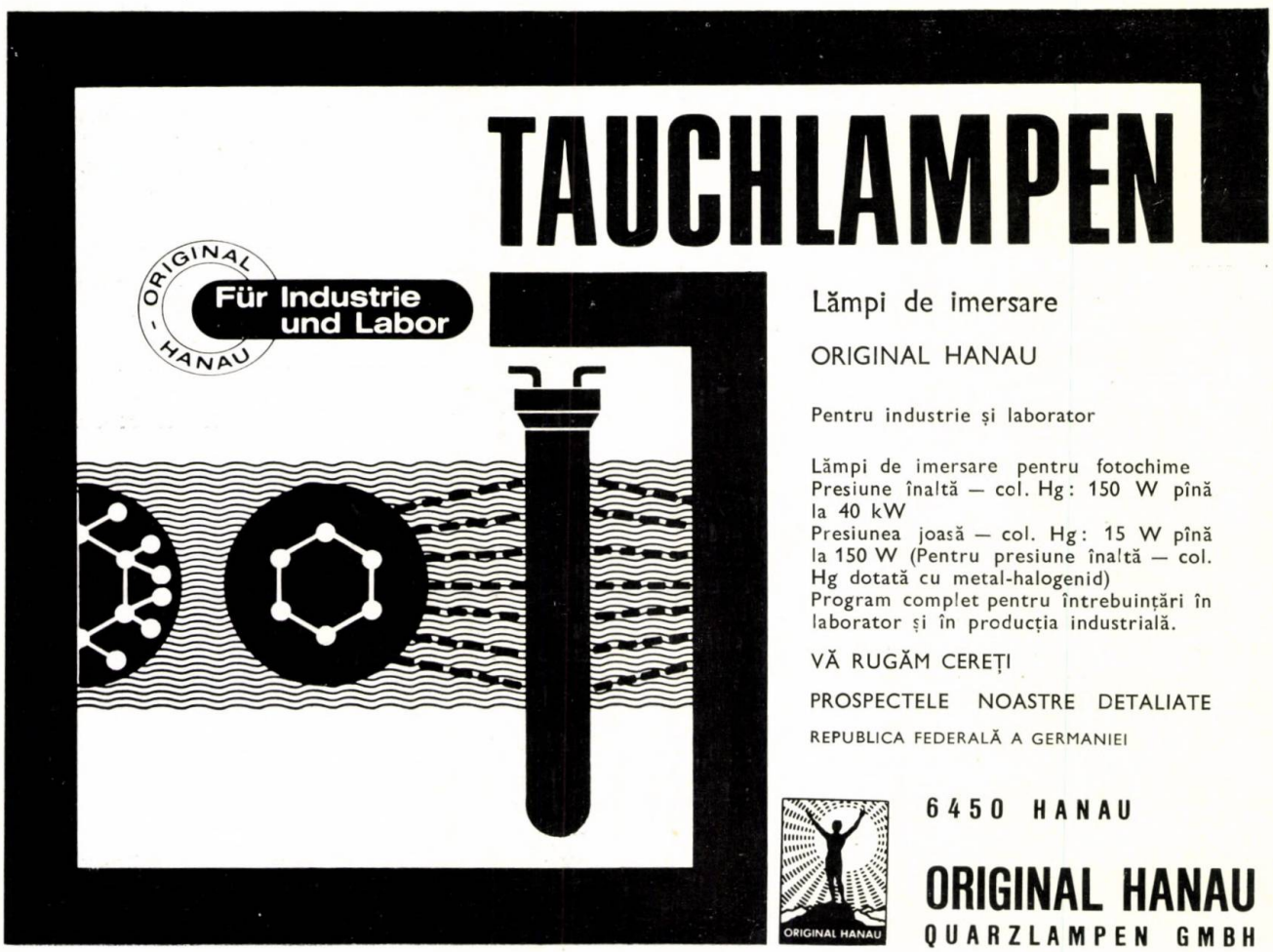
Tabela 1

Nr. crt.	Tulpină	III	VI	IX	X
1	Stafilococ 517	3	—	—	5
2	Stafilococ 1645	4	—	—	6
3	Stafilococ 313	1	—	—	3,5
4	Stafilococ 32 226	—	—	—	1
5	Stafilococ 32 020	2	—	—	7
6	Proteus 9123	—	—	—	0,5
7	Baccilus lentus	1	—	—	5
8	Enterococ 29 562	—	—	—	5
9	Proteus 34 339	—	—	—	—

Testarea activităţii antimicrobiene „in vitro" s-a făcut prin metoda difuzimetrică pe gel de agar-agar, cu discuri de hîrtie de filtru de 6 mm diametru, impregnate în soluţia de dimetilformamidă a substanţei de cercetat (10 mg/ml). La institutul „Dr. I. Cantacuzino"—Bucureşti s-a urmărit inhibiţia creşterii culturii microbiene citind distanţa în milimetri dintre limita discului şi marginea zonei de inhibiţie.

Bibliografie

1. Breslow, D. S. şi Skolnik, H. În: Multi-sulfur and sulfur and oxygen. Five and six membered heterocycles, Interscience Publischers, New York 1966, p. 1 155.
2. Gilman, H. şi Swayamoati, D. R. În: J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1966, p. 2 163.
3. Vasiliu, G., Cohn, E. şi Maior, O. În: Anal. Univ. Buc., **11**, 1962, p. 151.
4. Janczewski, M. şi Dec, M. În Roczniki Chem. **35**, 1961, p. 745.
5. Van Hopff, H. şi Gutenberg, H., În: Makromol Chem. **60**, 1963, p. 29.
6. Maior, O. şi Stanciu, M. În: Rev. Chim. **20**, 1969, p. 529.
7. Sunner, S. şi Lundin, B. În: Acta Chem. Scand. **7**, 1955, p. 1 112.
8. Walla, W. S. şi Smyth, C. P. În: J. Chem Phys., **1**, 1933, p. 337.
9. Bennett, G. M., Leslie, M. S. şi Turner, E. E., În: J. Chem. Soc. 1937, p. 444.
10. Vasiliu, G., Gioabă, A. şi Maior, O. În: Anul. Univ. Buc. **16**, 1967, p. 53.



I. Vodnár şi L. Cristea

DESCOMPUNEREA HIDROPEROXIZILOR ORGANICI ÎN CATALIZĂ BAZICĂ

I. Descompunerea hidroperoxidului de cumen

Primele date referitoare la descompunerea hidroperoxidului de cumen în cataliză bazică au fost publicate de către Sergheev şi colaboratorii [1] în anul 1957, care au urmărit obţinerea alfametilstirenului, materie primă de bază la fabricarea cauciucului sintetic de tip S.K.S. În urma descompunerii au obţinut dimetilfenilcarbinol, care prin deshidratare pe alumină activată trece aproape cantitativ în alfametilstiren.

La baza acestei lucrări stă procedeul de hidroperoxidare a cumenului în peliculă de lichid [2], folosind ca adaos de hidroperoxidare săruri ale acizilor organici care permit obţinerea unui randament de hidroperoxid de cumen de peste 98%. Prin aplicarea acestui procedeu de hidroperoxidare se întrezăreşte posibilitatea creşterii eficienţei economice a instalaţiilor de hidroperoxidare în aşa măsură, încît să fie realizabilă obţinerea alfametilstirenului din aceeaşi materie primă din care se obţine şi fenolul, hidroperoxidul de cumen.

În scopul urmărit, a fost necesară o metodă de descompunere a hidroperoxidului de cumen în cataliză bazică mai economică decît cea care foloseşte drept catalizator de descompunere o soluţie apoasă de NaOH, în cantităţi care să asigure un raport molar între NaOH şi hidroperoxidul de cumen de 1:1. O astfel de metodă a fost elaborată folosindu-se drept catalizatori de descompunere anioniţi indigeni puternic bazici, pretrataţi [3]. Prin acest procedeu se elimină cantităţile mari de ape reziduale alcaline, se reduce volumul instalaţiei necesare pentru aceeaşi producţie, iar produşii de descompunere se pot separa de catalizator printr-o simplă decantare.

În această lucrare se prezintă rezultatele obţinute la descompunerea hidroperoxidului de cumen prin aplicarea noii metode.

Metoda de lucru

Experienţele s-au făcut într-un balon prevăzut cu o manta de încălzire, un refrigerent ascendent şi un orificiu pentru luarea probelor. În timpul descompunerii temperatura s-a menţinut constantă cu ajutorul unui ultratermostat de tip Wobser U_8. Agitarea amestecului de reacţie eterogen s-a realizat cu ajutorul unui agitator magnetic.

În acest studiu, procesul de descompunere a hidroperoxidului de cumen s-a urmărit în funcţie de următorii parametri: natura solventului, temperatura de reacţie, concentraţia iniţială a hidroperoxidului de cumen şi cantitatea de catalizator utilizată. În acelaşi timp, se descriu cinetica procesului şi mecanismul de reacţie.

Rezultatele experimentale

Influenţa parametrilor asupra procesului de descompunere a hidroperoxidului de cumen în cataliză bazică s-a urmărit în mai multe serii de experienţe, folosind solutie de hidroperoxid de cumen în diferiţi solvenţi. Variaţia concentraţiei hidroperoxidului s-a urmărit prin dozarea lui pe cale iodometrică [4], iar produşii de descompunere gazoşi şi lichizi s-au determinat prin cromatografia de gaze.

În vederea studierii efectului pe care îl au diferiţi solvenţi asupra procesului de descompunere s-a lucrat cu probe de hidroperoxid care au fost diluate cu etilbenzen, toluen, cumen, decalină şi fenilciclohexan. Din curbele redate în figura 1 reiese că, după ce în prima etapă a procesului se produce o descompunere rapidă a hidroperoxidului, apare un maxim care indică o creştere a concentraţiei de hidroperoxid, cu excepţia probelor diluate cu etilbenzen şi toluen. Acest fenomen se datoreşte faptului că oxigenul, care este produsul de descompunere gazos ce se formează în cantităţile cele mai mari, participă la oxidarea radicalilor liberi care iau naştere în cadrul descompunerii, dînd noi cantităţi de hidroperoxid.

Din figura 1 reiese că, dintre solvenţii utilizaţi, numai etilbenzenul şi toluenul corespund scopurilor cinetice.

În figura 2 se prezintă curbele cinetice ale reacţiei la diferite valori de temperatură, folosindu-se soluţie etilbenzenică de hidroperoxid de cumen. Aceste curbe arată că descompunerea hidroperoxidu-

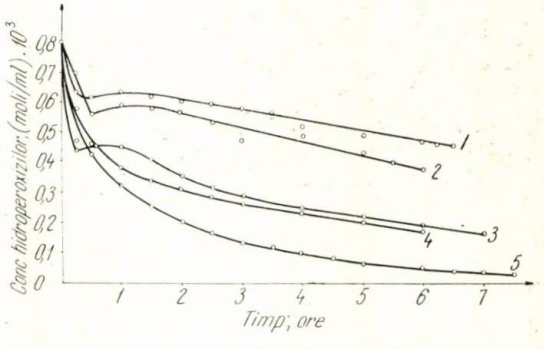


Fig. 1. Variaţia concentraţiei hidroperoxidului de cumen în funcţie de timpul de descompunere, utilizînd diferiţi solvenţi:
1 — fenilciclohexan; *2* — decalină; *3* — cumen; *4* — toluen; *5* — etilbenzen.

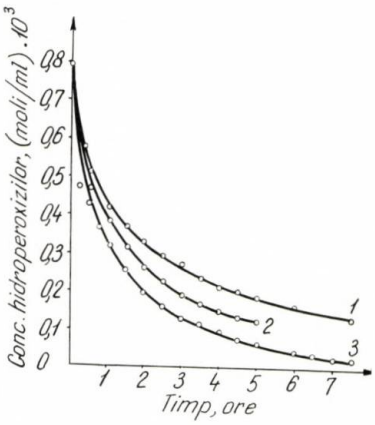


Fig. 2. Curbele cinetice ale descompunerii hidroperoxidului de cumen, înregistrate la diferite temperaturi: *1* — 85°C; *2* — 90°C; *3* — 97,2°C.

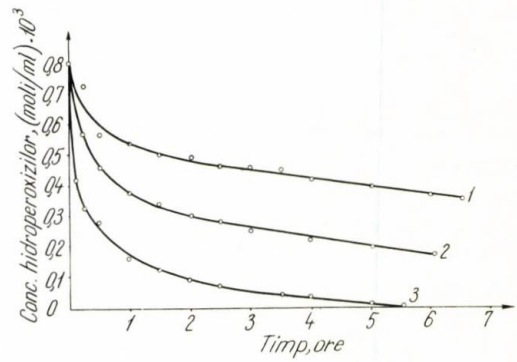


Fig. 4. Dependența dintre concentrația hidroperoxidului de cumen și timpul de reacție, utilizînd cantități diferite de catalizator (t = 97,2°C): *1* — 2 g cat.; *2* — 4 g cat.; *3* — 6 g cat.

lui decurge cu o viteză mai mare la începutul experienței, iar în momentul în care concentrația hidroperoxidului scade sub $0{,}3.10^{-3}$ moli/ml, viteza scade simțitor.

Efectul concentrației inițiale a hidroperoxidului asupra vitezei de descompunere a fost urmărit în patru serii de experiențe, lucrîndu-se cu concentrații diferite de hidroperoxid de cumen în soluția etilbenzenică la temperatura de 97,2°C. Curbele care au fost construite pe baza acestor rezultate sînt redate în figura 3.

Influența cantității de catalizator asupra procesului de descompunere s-a studiat făcîndu-se experiențe cu 2, 4 și 6 g catalizator și soluție toluenică de hidroperoxid de cumen, la temperatura de 97,2°C. Din curbele prezentate în figura 4 se constată că, în cazul folosirii a 6 g catalizator, descompunerea decurge mult mai repede, după 6 ore concentrația hidroperoxidului scăzînd la zero, pe cînd în cazul a 2 g catalizator, viteza de descompunere este corespunzător mai mică.

Pe baza rezultatelor experimentale care au fost obținute, s-a trecut la calcularea unor mărimi cinetice. În vederea determinării ordinului de reacție, fiind vorba de un proces complex, în sistem eterogen, s-a aplicat metoda diferențială modificată. Și anume, la curbele din figura 3, obținute la diferite valori ale concentrației inițiale a hidroperoxidului de cumen, s-au trasat tangente la diferite valori de timp (din cadrul experienței). Din panta tangentelor s-au calculat vitezele de reacție respective. Apoi, logaritmîndu-se valorile obținute, s-a reprezentat grafic log v în funcție de logaritmul concentrației la momentul considerat. Din panta dreptelor obținute s-a calculat ordinul de reacție pentru fiecare valoare a timpului. Rezultatele obținute variază între 0 și 0,14. Așadar, ordinul reacției de descompunere a hidroperoxidului de cumen în cataliză bazică, utilizînd drept catalizatori anioniți pretratați [3], poate fi considerat ca fiind egal cu zero. Trebuie arătat însă că în primele 25 min (fig. 3) ordinul de reacție are altă valoare, nedeterminabilă din cauza adsorbției fără descompunere a hidroperoxidului de cumen pe catalizatorul utilizat.

Paralelizarea curbelor cinetice din figura 3 după circa 25 min de reacție este în bună concordanță cu acest ordin de reacție.

Energia de activare s-a calculat prin reprezentarea grafică a logaritmilor constantelor de viteză cores-

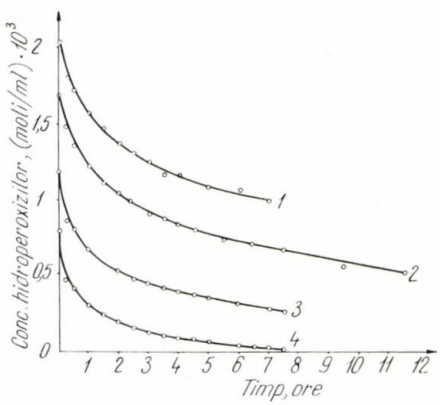


Fig. 3. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timp, aplicînd diferite concentrații inițiale (t = 97,2°C): *1* — 2,0315 moli/l; *2* — 1,662 moli/l; *3* — 1,184 moli/l; *4* — 0,7947 moli/l.

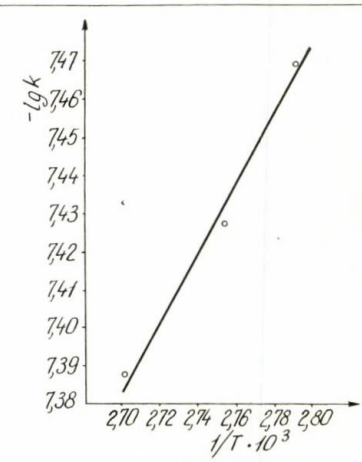


Fig. 5. Relația dintre log k și $1/T$.

punzătoare temperaturilor de 85,90 și 97,2°C, în funcție de $1/T$ (fiig. 5).

Valoarea obținută pentru energia de activare aparentă este de 4,0 kcal/mol. Erorile experimentale s-au calculat prin metoda celor mai mici pătrate și s-a găsit că eroarea absolută este de 0,357 kcal/mol, adică $E = 4{,}0 \pm 0{,}357$ kcal/mol.

Această valoare relativ mică a energiei de activare aparente indică faptul că adsorbția hidroperoxidului de cumen pe catalizatorul utilizat are loc cu o căldură de adsorbție de circa 10 kcal/mol.

În scopul de a se putea descrie mecanismul de reacție, s-au efectuat experiențe speciale în care s-au decelat produșii de reacție lichizi și gazoși, aplicîndu-se metoda de cromatografie a gazelor. Pe această cale s-a constatat că produșii de descompunere lichizi sînt dimetilfenilcarbinolul și, în cantități mai mici, acetofenona, iar cei gazoși—oxigenul și cantități mici de metan, bioxid de carbon și hidrogenul.

Avînd aceste date și cunoscîndu-se ordinul de reacție, se propune următorul mecanism de descompunere.

În prima etapă a descompunerii, hidroperoxidul de cumen se adsoarbe pe suprafața catalizatorului (acoperirea fiind puternică) dînd naștere la un complex protonat, care, prin descompunere, dă două molecule de dimetilfenilcarbinol și o moleculă de oxigen, după cum se arată în figura 6.

Ordinul zero obținut pentru această reacție pledează în favoarea mecanismului dat. Trebuie arătat, de asemenea, că adsorbția hidroperoxidului de cumen pe catalizatorul utilizat este puternică.

Apariția în cantități mici a metanului printre produșii de reacție gazoși și a acetofenonei printre cei lichizi poate fi explicată prin reacțiile redate în figura 7.

Datorită apariției radicalului metil și a mediului puternic oxidant creat de oxigenul ce se formează, se poate da o explicație și pentru formarea cantităților mici de hidrogen. Și anume, în prezența oxigenului se poate presupune că radicalul metil va reacționa nu numai în direcția formării metanului care presupune o energie de activare de peste 12 kcal/mol, ci și în direcția formării hidroperoxidului de metil, care se începe printr-o reacție cu o energie de activare de numai 2—3 kcal/mol, după cum urmează:

$$\dot{C}H_3 + O_2 \rightarrow CH_3O\dot{O}$$

Radicalul permetoxil care ia naștere în felul acesta, în continuare, poate să reacționeze pe două căi diferite, așa după cum indică S e m i o n o v:

$$CH_3O\dot{O} \rightarrow CH_2O + \dot{O}H$$

$$RH + CH_3O\dot{O} \rightarrow CH_3OOH + \dot{R}$$

Hidroperoxidul de metil și formaldehida care s-au format astfel pot da naștere prin condensare monooxidimetilperoxidului [5]:

$$CH_3OOH + CH_2O \rightarrow CH_3OOCH_2OH$$

care mai departe se descompune printr-un mecanism dat de R i e c h e și M e i s t e r [6]:

$$2\ CH_3OOCH_2OH \xrightarrow{HO^-} 2\ CH_3\dot{O} + 2\dot{O}—CH_2—OH$$

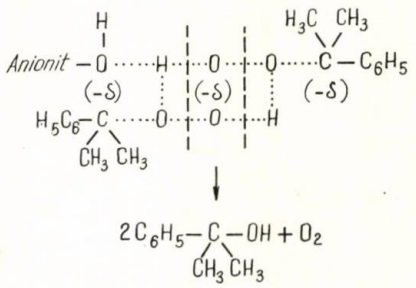


Fig. 6. Mecanismul reacției de formare a dimetilfenilcarbinolului și oxigenului.

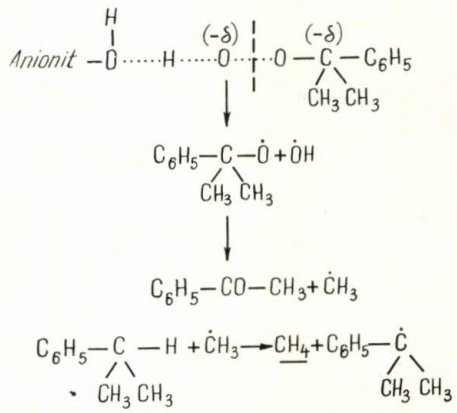


Fig. 7. Mecanismul reacției de formare a acetofenonei și metanului.

$$2\ CH_3\dot{O} \rightarrow CH_3OH + CH_2O$$

$$2\dot{O}—CH_2—OH \rightarrow 2H + 2HCOOH$$

dînd hidrogen în cantități echimoleculare. Prin urmare, apariția hidrogenului printre produșii de descompunere prin intermediul oxidării radicalului metil este întrutotul explicabilă prin schema dată.

Concluzii

Din datele experimentale cuprinse în această lucrare se desprind următoarele:

— toluenul și etilbenzenul pot fi utilizați în calitate de solvenți la prepararea probelor de hidroperoxid de cumen necesare studiilor cinetice, deoarece ele nu dau naștere unor cantități noi de hidroperoxid în timpul descompunerii;

— descompunerea hidroperoxidului în condițiile studiate s-a dovedit a fi o reacție de ordinul zero în raport cu hidroperoxidul, iar energia de activare aparentă este egală cu $4 \pm 0{,}357$ kcal/mol;

— se propune un mecanism de reacție care explică formarea tuturor produșilor de descompunere lichizi și gazoși.

Bibliografie

1. S e r g h e e v, P. G., U d r i s, R. Iu., K r u j a l o v, B. D., Art. avid S.S.S.R Nr. 106907, 1947, Biul. izobr., nr. **6** 1957.
2. V o d n á r, I. Brevet al R. S. România. 51928, 1969.
3. V o d n á r, I. Brevet al R. S. România nr. întreg. 59725, 1969.
4. R a l e y, H., R u s t, F. și V a u g h a n, W. În: J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 1336,
5. V o d n á r, I. În: Studia Univ. Babeș-Bolyai. Chemia, fasc. **2**, 1965, p. 49.
6. R i e c h e, A. și M e i s t e r, R. În: Ber. dtsch. chem. Ges., **72**, 1940 p. 1939.

✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

Prima consfătuire națională de farmacie:

REALIZĂRI IN DOMENIUL ANTIBIOTICELOR, Iași, 2—3 iulie 1971

Ampla dezvoltare a producției și a aplicărilor antibioticelor românești, a căror producție națională a început în 1966, au determinat organizarea Primei Consfătuiri pe țară privind realizările în domeniul antibioticelor.

Consfătuirea, ținută sub egida Academiei de Științe Medicale și a Comitetului județean P.C. Român, a fost organizată de Uniunea societăților de științe medicale, secția Societatea de farmacie, în colaborare cu Societatea de medici și naturaliști din Iași, secția Farmacie; Institutul de medicină și farmacie — Iași și Oficiul farmaceutic — Iași.

Lucrările s-au ținut între 2 și 3 iulie 1971 și au constat dintr-un număr de șase referate principale și 60 de comunicări. În totalitatea ei, consfătuirea a reprezentat un adevărat tezaur de realizări și probleme, făcînd posibilă stabilirea unui bilanț pertinent și critic, ridicînd probleme de un deosebit interes și de o importanță uneori decisivă pentru soarta antibiotico-terapiei actuale și viitoare.

În cuvintele de deschidere, acad. Vasile Rășcanu a subliniat importanța practică și teoretică a consfătuirii, menită să elaboreze direcțiile principale pentru aplicarea rațională și eficientă a antibioticelor folosite în prezent, cît și pentru cercetarea în vederea producerii și introducerii a unor noi tipuri de antibiotice românești.

Petre Mîlcomete, secretar al Comitetului județean de partid, a subliniat necesitatea unei colaborări multilaterale și bine coordonate între învățămînt, cercetarea clinică, cercetarea uzinală și producția industrială de antibiotice, pentru rezolvarea scopului comun: ridicarea indicelui sanitar pe o treaptă și mai înaltă. „Toți locuitorii Republicii Socialiste România trebuie să beneficieze deplin și fără nici o întîrziere de posibilitățile deosebit de favorabile pe care chemoterapia științifică le poate oferi", a arătat d-sa. M. Duca, rector al I.M.F. — Iași a salutat participanții la consfătuire, relevînd încă o dată aspectele cele mai importante pe care le aduce azi terapia cu antibiotice. De asemenea a insistat asupra necesității de a se întrepătrunde cercetarea chimică, biologică și tehnologică cu cea clinică de laborator și de spital. Antibioticele ridică probleme deosebit de complicate și numai abordarea lor la cel mai înalt nivel poate aduce succesele scontate în aplicarea lor.

Din cele peste cincizeci de rapoarte și comunicări prezentate și din discuțiile susținute de numeroși vorbitori s-a putut contura următoarea conjunctură actuală și totodată s-au putut desprinde pozițiile cele mai indicate în ceea ce privește cercetarea și producția industrială:

1. După trei decenii de aplicare a antibioticelor, au fost elaborate cu timpul nu numai tehnici și procedee, ci și o anumită tactică și strategie în antibioticoterapie.

Programul concertat de reacție medicală a constat într-un complex de măsuri, avînd drept obiect:

a) utilizarea curentă;
b) utilizarea alternativă;
c) de rezervă;
d) de ultimă instanță (produse relativ toxice sau noi, cărora încă nu li s-a stabilit riscul toxic și alergic, dar care au un mare potențial terapeutic).

La rîndul său, această configurație în practica actuală terapeutică implică o organizare adecvată a programării profilului de fabricație și a ritmicității producției tipurilor de antibiotice și preparate antibiotice destinate utilizărilor conforme necesităților medicale.

Găsim, deci, foarte indicat a accentua necesitatea nu numai a unor contacte cît mai strînse între terapie și producție, ci și a unei colaborări sistematic coordonate, în scopul realizării unui sistem unitar de fabricație și de aplicare.

Strategia și tactica chemoterapeutică să coincidă perfect cu programul de fabricație și totodată pe plan de cercetare în perspectivă.

Aici se consideră că trebuie realizată convergența eforturilor pe linie de cercetare și practică clinică medicală cu aceea de cercetare și producție tehnologică a chemo-terapeuticelor.

2. Scopul primordial al producției și aplicării antibioticelor este cel sanitar, iar celelalte, care sînt de ordin economic, deși principale, sînt subsidiare și întotdeauna au fost și vor fi tratate ca atare. Orice întreprindere productivă trebuie să fie economică și competitivă. În ceea ce privește, însă, industria de antibiotice — ca mijloace terapeutice destinate salvării vieților omenești și alinării suferințelor — competitivitatea ia aspectul deosebit al realizării unor produse de cea mai înaltă calitate prevăzută în normele farmacopeale în curs.

România exportă antibiotice sub diferite forme în multe țări.

Aceste antibiotice sînt finisate pentru a corespunde exigențelor celor mai severe farmacopei în vigoare (USP, B.P. etc).

3. Realizările obținute de industria de antibiotice din țara noastră, din decembrie 1955 și pînă în prezent, reprezintă un drum continuu ascendent atît cantitativ, cît și calitativ. Cu toate acestea, față de piața mondială de produse antibiotice sîntem încă în decalaj. Nu este vorba de un decalaj din punct de vedere tehnologic, ci de unul privind diversificarea produselor. În planul nostru imediat și ulterior de cercetare au fost introduse o serie de antibiotice și de formule farmaceutice noi.

Cu colaborarea ICECHIM și, respectiv, a ICCF și a ICSMCF, în perspectiva reproducerii pe scară industrială a penicilinelor de semisinteză originală concepute de prof. dr. docent Selmiciu și colaboratorii d-sale, se intenționează să fie introduse pe piață produse superioare și deosebit de eficiente.

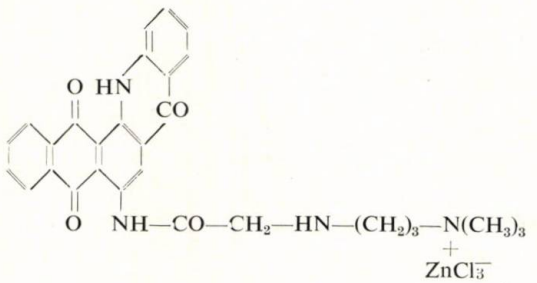
Pentru acest lucru, însă, se face apel la mobilizarea tuturor capacităților de concepție și elaborare, stăruind pentru un efort unit și coordonat în vederea urmării clinice (în laboratoare) și terapeutice (în spitale și sanatorii) a antibioticelor clasice și noi, pentru stabilirea unui program lucrativ de triere primară și secundară a noilor antibiotice și forme, în așa fel încît producția să reflecte întocmai necesarul real al terapiei din țară și totodată posibilitățile de export.

F. Urseanu, Marcela Preoteasa

COLORANT CATIONIC ANTRACHINONACRIDONIC

O dată cu dezvoltarea producției de fire și fibre sintetice indigene, a sporit mult cererea de coloranți pentru vopsirea acestora, mai ales în culori închise (albastru și violet) și de „interferență" (verde), nuanțe în care paleta de coloranți — pe plan mondial — este deficitară.

În acest scop, autorii și-au propus sintetizarea unui nou colorant cationic (X) cu structură antrachinonacridonică, având în vedere rezistențele remarcabile ale coloranților antrachinon acridonici cunoscuți [1—3], aplicați drept coloranți acizi și de cadă:



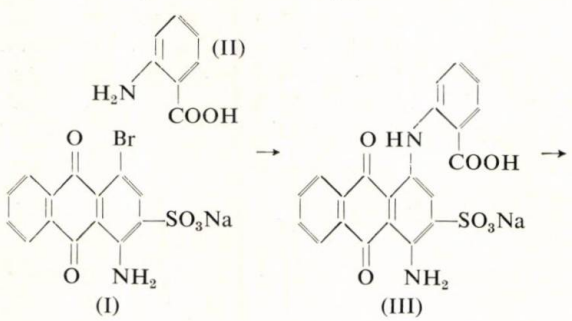
(X)

Materia primă a constituit-o 4-aminoantrachinon-2:1-(N)-1′: 2′-(N)-benzacridona (V) care a fost sintetizată pe următoarea cale:

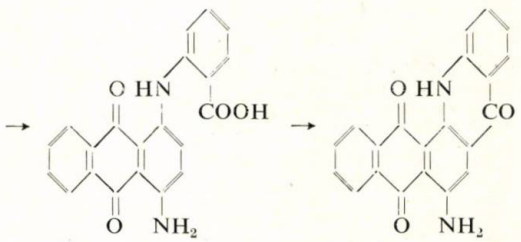
1. Condensarea acidului 1-amino-4-brom-2-antrachinonsulfonic (I) cu acid antranilic (II) în condițiile reacției Ullmann [3, 4]: fierbere în mediu apos alcalin (CH_3COONa) timp de 2,5 ore, la 95—98°C, în prezență de cupru metalic pulbere drept catalizator.

2. Desulfonarea acidului 4-amino-1-anilidoantrachinon-3-sulfo-2′-carboxilic (III) prin fierbere în mediu apos cu glucoză și Na_2CO_3, timp de o oră, la 90—95°C [5].

3. Ciclizarea acidului 4-amino-1-anilidoantrachinon-2′-carboxilic (IV) în acid clorsulfonic la 30—40°C, timp de 5—10 min [4]:



(I) (III)

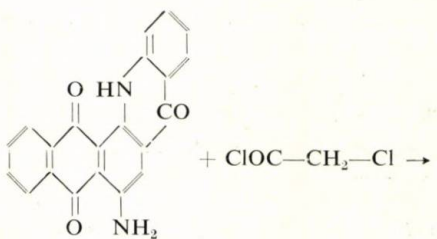


(IV) (V)

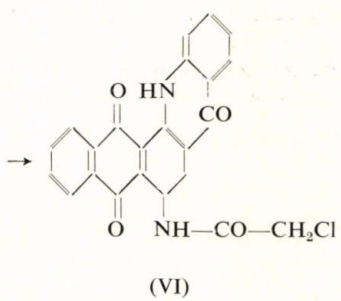
Trebuie menționat că deși literatura indică drept posibilitate ciclizarea cu desulfonare concomitentă, prin încălzire la 60—100°C cu H_2SO_4 concentrat sau cu oleum, pentru transformarea compușilor de tipul (III) în compuși de tip (V) [1, 4, 6], în acest caz nu s-a folosit această metodă, datorită tendinței de sulfonare în poziția 5′ a restului de acid antranilic.

Sinteza colorantului cationic (X) s-a realizat prin următoarea succesiune de reacții, analog cu sinteze de coloranți similari descrise în literatură [7]:

1. Acilarea 4-aminoantrachinon-2: 1-(N)-1′: 2′-(N)-benzacridonei cu clorură de cloracetil:

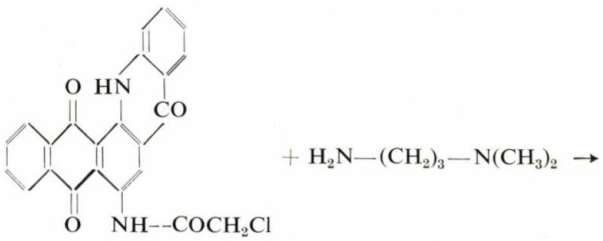


(V)

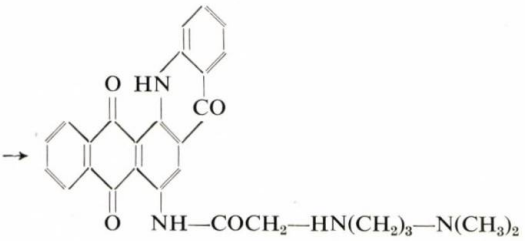


(VI)

2. Condensarea produsului cloracilat (VI) cu N,N-dimetil-1,3-diaminopropan (VII):

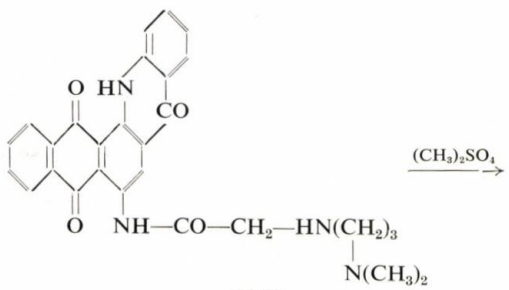


(VI) (VII)

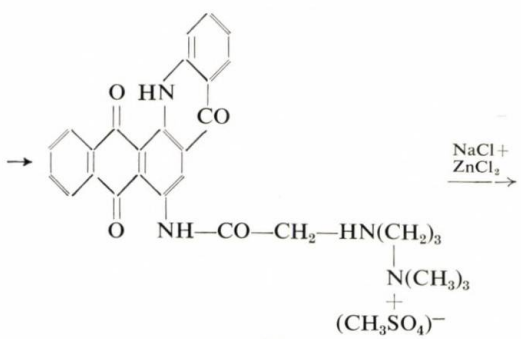


(VIII)

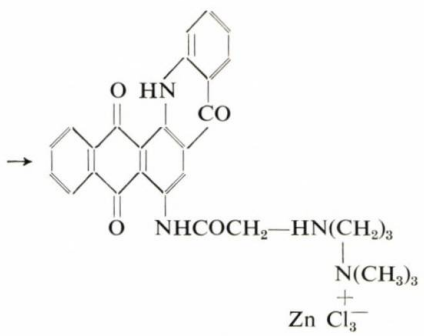
3. Cuaternizarea produsului (VIII) prin tratare cu dimetilsulfat și izolarea colorantului (IX) din masa de reacție prin salifiere cu NaCl solidă și soluție de $ZnCl_2$ 50%:



(VIII)



(IX)



(X)

Partea experimentală

1. Se dizolvă 3,4 g (0,01 mol) 4-aminoantrachinon-2: 1-(N)-1′: 2′-(N)-benzacridonă (V) în 40 ml clorbenzen la fierbere, se adaugă 1,7 g (0,015 mol) clorură de cloracetil și se încălzește la reflux timp de o oră. Masa se răcește la temperatura camerei, se filtrează și se spală cu 10—15 ml clorbenzen rece. Se usucă în etuvă la 30—40°C și presiune de 10 torr. Se obțin 3,74 g (η = 90%) produs acilat (VI).

Mersul reacției se urmărește cromatografic, pe hîrtie Wattmann (cromatogramă ascendentă) impregnată cu 1-bromnaftalină (soluție 10% în alcool), folosind drept solvent dimetilformamida și eluent acid acetic 80%. Produsul cloracilat (VI) se recristalizează din clorbenzen. Analiza elementară efectuată a dat următorul rezultat

	C %	H %	N %	Cl %
Calculat	66,26	3,13	6,72	8,52
Găsit	65,87	3,42	6,71	8,74

2. Se suspendă 2,08 g (0,005 mol) cloracilderivat (VI) în 15 ml alcool etilic, se adaugă 2,55 g (0,025 mol) N,N-dimetil-1,3-diaminopropan și se refluxează timp de 1,5 ore. În final, se adaugă în masă 100 ml apă, se filtrează la 30—40°C, se spală în porții cu încă 100 ml apă și se usucă în etuvă la 70—80°C. Se obțin 2,1 g (η = 86,8%) produs (VIII).

Purificarea produsului (VIII) se face prin dizolvare la cald (60—70°C) în soluție apoasă de HCl 5—10%, filtrare și reprecipitare din filtrat cu soluție NH_3 25%.

Transformarea cloracilderivatului (VI) în produs de condensare (VIII) se urmărește cromatografic pe hîrtie ascendentă impregnată cu 1-bromnaftalină (soluție 10% în alcool). Se folosește drept solvent acid acetic glacial, iar ca eluent acid acetic 80%.

Produsul de condensare (VIII) este solubil (prin protonare) în soluție apoasă slab acidulată cu un acid mineral (HCl, H_2SO_4) și poate fi folosit ca atare drept colorant bazic pentru lînă.

3. Se dizolvă 1,924 g (0,004 mol) produs de condensare (VIII) în 50 ml acid acetic glacial la 50—60°C, se adaugă 2,52 g (0,02 mol) dimetilsulfat și se refluxează timp de 5 ore. În final, se adaugă 100 ml apă, se fierbe 1/2 oră pentru descompunerea excesului de dimetilsulfat și masa se filtrează fierbinte (60—70°C), spălîndu-se pe filtru micile cantități de impurități formate (rășini) cu încă 20—30 ml apă caldă, pentru a trece total în filtrat colorantul cationic (filtrat incolor). Colorantul solubil în filtrat se salifiază prin adăugare de NaCl solidă și soluție de $ZnCl_2$ 50%, se filtrează și se usucă la 30—40°C și la o presiune 10 torr.

Se obțin circa 3,5 g colorant cationic (conține și sare) ușor solubil în apă.

Transformarea produsului de condensare (VIII) în colorant cationic (X) se urmărește cromatografic

pe hîrtie ascendentă, folosind drept solvent acid acetic glacial și eluent acid acetic 50%.

Colorantul cationic vopsește fibrele poliacrilonitrilice în albastru-violaceu.

Concluzii

În lucrare se prezintă sintetizarea unui nou colorant cationic antrachinon-acridonic pentru PNA, pornindu-se de la 4-aminoantrachinon-2: 1-(N)-1′: 2′-(N)-benzacridonă, prin acilare cu clorură de cloracetil, condensarea cloracilderivatului rezultat cu N,N-dimetil-1,3-diaminopropan și cuaternizarea produsului obținut cu dimetilsulfat, urmată de izolarea colorantului din masă prin salifiere cu NaCl și $ZnCl_2$. Se descriu condițiile de reacție pe faze și metodele de determinare a conversiilor și purității substanțelor.

Bibliografie

1. * * * Brevet german 221853, 1909, F, XX, p. 703.
   Ullmann, F. și Sonne, M. Ann. **380,** 1911, p. 336.
   Ullmann, F. și Ochsner, P., Ann. 381, 1911, p. 1.
2. Ullmann, F. În: Ber. **53,** 1910, p. 536.
3. * * * Brevet german 287615, 1914; F, XII, p. 478.
4. Ioshi, B. S., Tilak, B. D. și Venkataraman, K. În: Proc. Indian Acad. Sci, **32,** A, 1950, p. 201.
5. * * * Brevet englez 586999, 1947; Chem. Abstr. **42,** 1948 p. 4761.
6. * * * Brevet german 693610, 1937.
7. * * * Brevet englez 903007; J. Soc. Dyers Col. **79,** 1963 p. 37.
   * * * Brevet englez 788708; Chem. Abstr. **53,** 1958, p. 9614.
   * * * Brevet american 3036078; Chem. Abstr. **58,** 1963, p. 14160.

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone : 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr. : PUBLICOM. Bucarest

PUBLICITÉ

• *Moderne* • *Frappante* • *Efficiente*

adressée au marché roumain en pleine évolution

D. Costache

ASUPRA UNOR REACȚII CATALITICE DE OXIDARE

Prin cataliză se definește fenomenul de variație a vitezei de reacție sau a activării reacției, care are loc sub acțiunea anumitor substanțe, denumite catalizatori și, care, participînd la proces, rămîn la sfîrșitul reacției neschimbate din punct de vedere chimic. Influența catalizatorilor poate fi foarte puternică, viteza de reacție mărindu-se de nenumărate ori; pot fi activate alte reacții care în lipsa catalizatorilor nu au loc practic în condițiile date.

Cataliza poate fi pozitivă, atunci cînd catalizatorul mărește viteza de reacție, și negativă, atunci cînd această viteză este micșorată. În unele reacții, catalizatorii pot ușura apariția lanțurilor, iar în altele, ei pot forma cu una dintre substanțele reactante o combinație intermediară cu ajutorul căreia aceiași produși finali se obțin mai ușor, cu o energie de activare mai mică. Catalizatorul face parte din cel puțin unul dintre complecșii activați care se formează în etapele succesive ale reacției. Acțiunea lui este uneori de natură fizică, cu alte cuvinte, în complexul activat nu se formează legături chimice cu catalizatorul. O astfel de cataliză fizică se întîlnește în cazul recombinării atomilor liberi, prin molecule terțe, care au rolul de a prelua energia degajată la formarea moleculelor.

Mult mai numeroase și importante sînt, însă, cazurile în care catalizatorul formează o combinație intermediară nestabilă cu unul dintre reactanți, capabilă să reacționeze mai departe cu ușurință. Această combinație intermediară este o veritabilă combinație chimică și nu trebuie confundată cu starea de tranziție, obligatorie, firește, și la formarea combinației intermediare.

Trebuie observat că în toate procesele catalitice este comun următorul fapt: catalizatorii pot activa o reacție sau pot modifica viteza ei, dar nu pot modifica limita ei de desfășurare în condițiile date, adică ei nu modifică starea de echilibru în sistemul de reacție, ci ușurează sau îngreuiază numai atingerea lui.

De multe ori, perturbarea reacției, mai exact mărirea vitezei de reacție, este direct proporțională cu cantitatea de catalizator (pentru anumite condiții ale desfășurării reacției și într-un anumit interval de concentrație a catalizatorului).

În această situație, relația de proporționalitate existentă între viteza de reacție și concentrația catalizatorului este:

$$v = \chi . P . c \qquad (1)$$

în care:

v este viteza reacției catalitice;

P — o funcție ce însumează acțiunea totală a concentrațiilor tuturor participanților la reacție;

c — concentrația catalizatorului;

χ — constanta de viteză catalitică.

Această relație servește pentru determinarea analitică a elementului catalizant.

În această lucrare se studiază reacția dintre bordeaux S și apă oxigenată și reacția dintre hematoxilină și apă oxigenată, ambele în mediu alcalin.

Reacții de acest fel sînt studiate mult în ultimul timp, întrucît concluziile acestor studii permit, pe lîngă o clarificare a mecanismului de reacție și a stoichiometriei reacției, și aplicații analitice deosebit de valoroase privind dozarea elementelor în urme. Aceste metode se definesc ca metode cinetice de analiză. Unele din aceste metode pentru dozarea cinetică a cobaltului se găsesc în lucrările [1—8].

Cantități de elemente de ordinul nanogramelor sau chiar al picogramelor, nedozabile prin alte metode (așa-numite urme nedozabile), pot fi puse în evidență datorită modificării vitezei unor reacții chimice.

Aceste cantități extrem de mici din elemente au un rol deosebit de important, ca, de exemplu, în biologie, la determinarea microelementelor din organisme sau la analiza produselor industriale care necesită purități deosebite. Acesta este cazul substanțelor ultrapure, necesare în tehnica nucleară sau la fabricarea semiconductoarelor. Ca urmare, aceste reacții (două dintre ele studiate în lucrarea de față) devin instrumente prețioase în numeroase ramuri științifice, ajutoare de neînlocuit în industrie.

Studierea reacțiilor dintre bordeaux S și apă oxigenată, pe de o parte, și hematoxilină și apă oxigenată, pe de altă parte, a arătat că ele pot fi considerate reacții ireversibile, deoarece duc la produși care diferă de reactanții inițiali prin structura chimică, prin poziția dublelor legături (element esențial în apariția culorii), iar refacerea construcției moleculare inițiale (cu proprietatea de a fi colorat) este imposibilă în mediul de reacție existent (mediul alcalin). Datele experimentale confirmă afirmația făcută.

O schemă generală ar fi următoarea:

$$\text{Reactiv} + H_2O_2 \rightarrow \text{Produși} \qquad (2)$$

Condițiile de lucru alese (concentrația apei oxigenate este mult prea mare față de concentrația reactivului organic) permit să se considere că apa oxigenată are concentrația constantă din punct de vedere practic și, deci, în timpul desfășurării reacției se modifică doar concentrația reactivului organic, adică reacțiile sînt pseudomonomoleculare în raport cu reactivul organic colorat. Reacțiile studiate sînt bine descrise de relațiile cinetice de ordinul întîi.

Constanta de viteză pentru asemenea reacții este dată de ecuația:

$$k = 2{,}303 \frac{\log c_1 - \log c_2}{t_2 - t_1} \qquad (3)$$

unde c_1 și c_2 reprezintă concentrațiile bordeauxului S sau hematoxilinei la două momente diferite (t_1 și t_2).

Întrucît reacțiile sînt urmărite spectrofotometric, se înlocuiesc concentrațiile reactivului organic colorat cu densitățile optice, prin intermediul relației Lambert-Beer-Bouguer:

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot c \qquad (4)$$

unde:

D este densitatea optică a soluției;
ε — coeficientul molar de extincție;
l — lungimea cuvei;
c — concentrația compusului colorat.

Ținînd seamă de faptul că în timpul măsurătorii atît compusul colorat, cît și dimensiunea cuvelor spectrofotometrului rămîn aceleași, ε și l sînt constanți, iar densitatea optică poate substitui concentrația, relația (3) devenind:

$$k = 2{,}303 \frac{\log D_1 - \log D_2}{t_2 - t_1.} \qquad (5)$$

Viteza de reacție variază cu temperatura. Din această cauză în lucrarea de față reacțiile dintre bordeaux S și apă oxigenată, cît și cele dintre hematoxilină și apă oxigenată au fost efectuate la temperatură constantă (cuvele spectrofotometrului au fost introduse într-o carcasă metalică prin care trecea apă de la un termostat).

În cadrul acestei lucrări autorii și-au propus să calculeze energiile de activare pentru sistemele menționate la diferite concentrații de catalizator, urmărind variația acestor energii de activare și a factorilor preexponențiali cu cantitatea de catalizator aflată în sistem.

Se știe că reacțiile care au loc cu o viteză finită, numărul de molecule care duc la o interacțiune chimică (numărul de ciocniri eficace) reprezintă numai o parte din numărul total de ciocniri (de obicei, numai o fracție mică din numărul total). S-a arătat că sînt eficiente numai ciocnirile dintre acele molecule care în momentul ciocnirii au un anumit exces de energie internă în raport cu o valoare medie. Tocmai acest exces de energie, necesar moleculelor pentru o reacție dată în condițiile în care se efectuează reacția, reprezintă energia de activare. Numai moleculele active, adică moleculele care în momentul ciocnirii au un exces necesar de energie, pot lua parte la interacțiunea chimică corespunzătoare.

Cu alte cuvinte, energia de activare măsoară bariera de energie ce trebuie învinsă pentru ca reacția să se producă.

Pe de altă parte, se știe că sub acțiunea catalizatorilor această barieră energetică este coborîtă. Pentru a dovedi acest fapt (acțiunea catalizatorilor, care se manifestă și prin scăderea energiei de activare) se va reda în continuare următorul calcul.

Energia de activare s-a calculat cu ajutorul relației lui Arrheinus:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (6)$$

Pentru aflarea lui E se scade această ecuație (după transformările necesare), pentru o pereche de valori k_1 și T_1, din ecuația similară pentru valorile k_2 și T_2. Astfel se obține relația:

$$E = 2{,}303\ R \log \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \qquad (7)$$

Deci, pentru aflarea energiei de activare este necesar să se dispună de valorile constantelor de viteză pentru cel puțin două temperaturi.

În tabelele 1 și 2, unde cu a s-a notat concentrația inițială a reactivului organic colorat, se dau variațiile constantelor de viteză în funcție de temperatura absolută, pentru cele două sisteme studiate.

Factorul preexponențial A s-a calculat tot cu ajutorul relației lui Arrheinus.

În figurile 1 și 2 se dau diagramele energiilor potențiale pentru sistemele studiate.

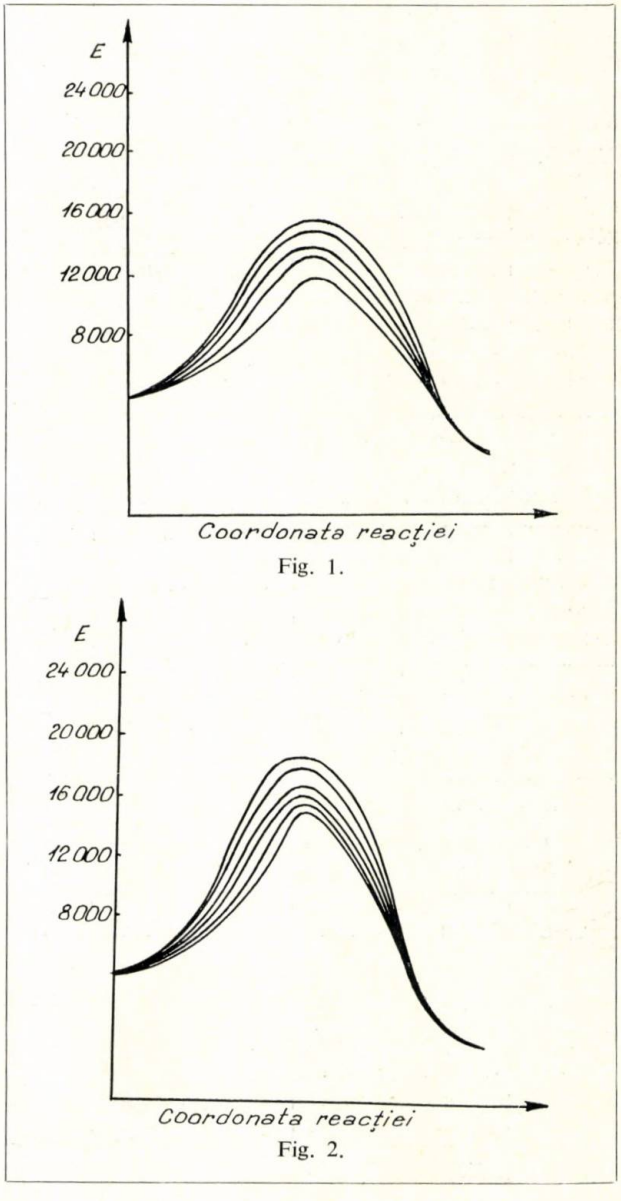


Fig. 1.

Fig. 2.

Tabela 1

VALORILE LUI K PENTRU DIFERITE TEMPERATURI
(Bordeaux S)

Reacția necatalitică $a = 4{,}06 \cdot 10^{-5}$

T, °C	288	293	298	303	308
$k.\ 10^{-2}$	4,19	7,33	9,66	15,84	25,02
log k	—1,378	—1,135	—1,015	—0,901	—0,602
$1/T.10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

$E = 15.695$ cal/mol $A = 3{,}12.10^{10}$ min^{-1}

Concentrație $3{,}10 \cdot 10^{-9}$ g/cm^3 catalizator $a = 4{,}06 \cdot 10^{-5}$ g/cm^3

T, °C	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	4,92	8,43	10,99	19,38	27,52
log k	—1,307	—1,074	—0,959	—0,713	—0,561
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

$E = 15.092$ cal/mol $A = 1{,}28 \cdot 10^{10}$ min^{-1}

Concentrație $7{,}75 \cdot 10^{-9}$ g/cm^3 catalizator $a = 4{,}06 \cdot 10^{-5}$ g/cm^3

T, °C	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	6,34	9,67	13,13	21,28	29,82
log k	—1,198	—1,015	—0,882	—0,672	—0,536
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

$E = 13.602$ cal/mol $A = 1{,}25 \cdot 10^{9}$ min^{-1}

Concentrație catalizator $12{,}41.10^{-9}$ g/cm^3 $a = 4{,}06 \cdot 10^{-5}$ g/cm^3

T, °C	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	7,34	11,60	15,48	24,36	32,80
log k	—1,155	—0,936	—0,811	—0,614	—0,484
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

$E = 13.148$ cal/mol $A = 6{,}78 \cdot 10^{8}$ min^{-1}

Concentrație $15{,}50 \cdot 10^{-9}$ g/cm^3 catalizator $a = 4{,}06 \cdot 10^{-5}$ g/cm^3

T, °C	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	8,87	12,69	16,78	25,21	34,44
log k	—1,052	—0,900	—0,775	—0,599	—0,463
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

$E = 11.813$ cal/mol $A = 7{,}74 \cdot 10^{7}$ min^{-1}

Tabela 2

VALORILE LUI K PENTRU DIFERITE TEMPERATURI
(Hematoxilină)

Reacția necatalitică $a = 9{,}60 \cdot 10^{-6}$ g/cm^3

T, °C	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	2,35	3,98	5,30	12,41	19,47
log k	—1,626	—1,401	—1,276	—0,907	—0,711
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

$E = 18.570$ cal/mol $A = 2{,}21 \cdot 10^{12}$ min^{-1}

Concentrație $1{,}55 \cdot 10^{-11}$ g Co/cm^3 catalizator $a = 9{,}60 \cdot 10^{-6}$ g/cm^3

T, °C	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	2,98	5,02	6,72	13,21	22,80
log k	—1,526	—1,300	—1,173	—0,880	—0,642
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

$E = 17.860$ cal/mol $A = 8{,}45 \cdot 10^{11}$ min^{-1}

Concentrație $3{,}01 \cdot 10^{-11}$ g Co/cm^3 catalizator $a = 9{,}60 \cdot 10^{-6}$ g/cm^3

T, °C	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	3,53	5,67	7,90	14,53	23,71
log k	—1,453	—1,240	—1,103	—0,840	—0,625
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

$E = 16.730$ cal/mol $A = 1{,}473 \cdot 10^{11}$ min^{-1}

Concentrație catalizator $4{,}65 \cdot 10^{-11}$ g Co/cm^3 $a = 9{,}60 \cdot 10^{-5}$ g/cm^3

T, °C	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	3,98	6,39	8,66	15,90	25,87
log k	—1,401	—1,145	—1,063	—0,800	—0,588
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

$E = 16.370$ cal/mol $A = 8{,}791 \cdot 10^{10}$ min^{-1}

Concentrație catalizator $6{,}20 \cdot 10^{-11}$ g Co/cm^3 $a = 9{,}60 \cdot 10^{-6}$ g/cm^3

T, °C	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	4,60	7,09	9,52	16,85	27,00
log k	—1,347	—1,150	—1,022	—0,774	—0,569
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

$E = 15.540$ cal/mol $A = 2{,}383 \cdot 10^{10}$ min^{-1}

Concentrația catalizator $7{,}75 \cdot 10^{-11}$ g Co/cm^3 $a = 9{,}60 \cdot 10^{-6}$ g/cm^3

T, °C	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	5,20	7,95	11,70	18,32	29,60
log k	—1,284	—1,099	—0,932	—0,740	—0,529
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

$E = 15.260$ cal/mol $A = 1{,}453 \cdot 10^{10}$ min^{-1}

Întrucît autorii nu dispun de valorile energiilor potențiale ale reactivilor și ale produșilor de reacție, singura mărime semnificativă care figurează în aceste diagrame este energia de activare. De aici, se vede că, o dată cu creșterea concentrației de catalizator, scade energia de activare.

Anterior s-a afirmat că reacțiile studiate sînt bine descrise de relațiile cinetice corespunzătoare ordinului întîi. Aceasta nu înseamnă, însă, că avem de-a face cu reacții exclusiv monomoleculare, ci numai pseudo-monomoleculare, din considerente expuse deja în textul lucrării (concentrație mult prea mare de apă oxigenată, față de concentrația reactivului organic, care suferă vizibil transformarea).

În realitate la reacția chimică iau naștere ambii participanți (apă oxigenată și reactivul organic), deci procesul este bimolecular.

În tabela 3 se dau aceste constante reale de viteză corespunzătoare ordinului doi de reacție.

Valorile factorilor preexponențiali atît la reacția dintre apa oxigenată și bordeaux S, cît și la cea dintre apa oxigenată și hematoxilină (aceste calcule au fost făcute în absența catalizatorului, cînd viteza de reacție este mică, dar reacția este totuși posibilă) corespund cu cele calculate potrivit teoriei clasice a activării prin ciocniri pentru reacțiile de ordinul al doilea.

În concluzie se poate afirma că reacția dintre bordeaux S și apă oxigenată, precum și cea dintre hematoxilină și apă oxigenată, ambele în mediul alcalin, sînt reacții ce se desfășoară cu viteză mică. Dacă în mediul de reacție se adaugă un catalizator (ioni de cobalt), viteza de reacție crește simțitor, proporțional cu cantitatea de catalizator adăugat.

Efectul acțiunii catalizatorului se vede atît prin creșterea vitezei de reacție, cît și prin scăderea energiei de activare.

Studiul lor poate duce atît la lămurirea mecanismului de reacție, a transformărilor intermoleculare, cît și a rolului și acțiunii catalizatorilor. În fine, ele sînt deosebit de importante prin aplicațiile practice pe care le au în industria substanțelor de mare puritate.

Tabela 3

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ REALE ȘI ALE FACTORILOR PREEXPONENȚIALI

Bordeaux S

Concentrație Co (g/cm³)	k_2 (mol^{-1}·l.s.)	A (mol^{-1}·s.l.)
—	$2{,}28 \cdot 10^{-1}$	$7{,}38 \cdot 10^{11}$
$3{,}10 \cdot 10^{-9}$	$2{,}59 \cdot 10^{-1}$	$3{,}02 \cdot 10^{11}$
$7{,}75 \cdot 10^{-9}$	$3{,}10 \cdot 10^{-1}$	$2{,}95 \cdot 10^{10}$
$12{,}41 \cdot 10^{-9}$	$3{,}66 \cdot 10^{-1}$	$1{,}60 \cdot 10^{9}$
$15{,}50 \cdot 10^{-8}$	$3{,}96 \cdot 10^{-1}$	$1{,}82 \cdot 10^{8}$

Hematoxilină

Concentrație Co (g/cm³)	k_2 (mol^{-1}·l.s.)	A (mol^{-1}·l.s.)
—	$7{,}95 \cdot 10^{-2}$	$2{,}90 \cdot 10^{12}$
$1{,}55 \cdot 10^{-11}$	$8{,}81 \cdot 10^{-2}$	$1{,}10 \cdot 10^{12}$
$3{,}10 \cdot 10^{-11}$	$10{,}36 \cdot 10^{-2}$	$1{,}92 \cdot 10^{11}$
$4{,}65 \cdot 10^{-11}$	$11{,}37 \cdot 10^{-2}$	$1{,}15 \cdot 10^{11}$
$6{,}20 \cdot 10^{-11}$	$12{,}49 \cdot 10^{-2}$	$3{,}12 \cdot 10^{10}$
$7{,}75 \cdot 10^{-11}$	$15{,}35 \cdot 10^{-2}$	$1{,}90 \cdot 10^{10}$

Bibliografie

1. Costache, D. și Popa, G. În: Analele Universității București **XVII**, nr. 2, 1968, p. 55.
2. Costache, D. și Junie, P. În: Rev. Roumanie Chim. **15**, 1970, p. 597.
3. Costache, D. și Popa, G. În: Rev.. Roumaine Chim. **15**, 1970, p. 761.
4. Costache, D. În: Rev. Roumanie Chim. **15**, 1970, p. 945.
5. Costache, D. În: Rev. Roumanie Chim. **15**, 1970, p. 1 181.
6. Costache, D. și Popa, G. În: Rev. Roumanie Chim. **15**, 1970, p. 1 349.
7. Costache, D. În: Analele Universității București, **XIX**, nr. 1, 1970, p. 147.
8. Costache, D. În: Revista de Chimie Analitică, **2**, 1971, p. 48.

T. Ionescu și Rodica Cătuneanu

ÎNDEPĂRTAREA CALCIULUI DIN APATIT

În ultimii ani, la noi în țară s-a dezvoltat foarte mult industria de acid azotic, fapt pentru care autorii au considerat necesar să întreprindă un studiu asupra reacției dintre roca fosfatică și acidul azotic, pentru stabilirea condițiilor optime de obținere a acidului fosforic. În acest scop s-a utilizat apatita de Kola, cu reziduu pe sită 0,12 de 24% și cu următoarea compoziție chimică:

SiO_2 — 1,56%; P_2O_5 — 38,98%; CaO — 50,64%

Folosind datele din literatură, care arată o concentrație optimă pentru acidul azotic de 50% [1, 3, 13, 14, 15], în determinările efectuate s-a studiat influența acidului azotic concentrat (67%) asupra randamentului reacției.

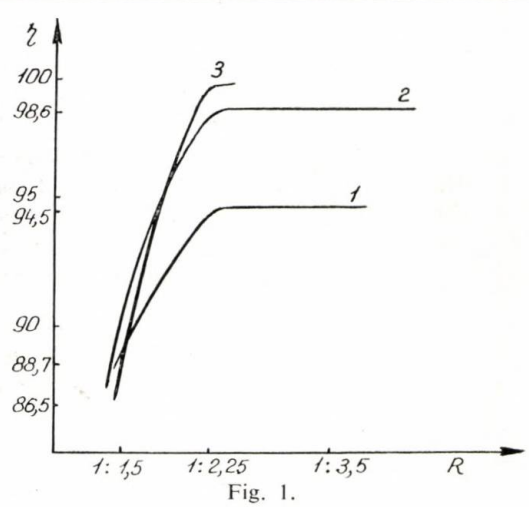


Fig. 1.

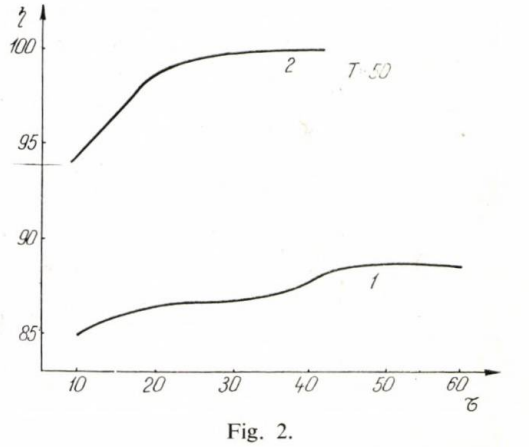


Fig. 2.

Reacția de bază care are loc la atacul rocii fosfatice cu acid azotic este:

$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 20HNO_3 = 6H_3PO_4 + 10Ca(NO_3)_2 + 2HF \quad (1)$$

sau:

$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 8HNO_3 = 6CaHPO_4 + 4Ca(NO_3)_2 + 2HF \quad (2)$$

Din aceste reacții se observă că pentru un mol de apatită sînt necesari 20 moli acid azotic, în cazul obținerii acidului fosforic, sau 8 moli, în cazul obținerii fosfatului bicalcic. În cadrul studiului întreprins s-a utilizat reacția de dezagregare a apatitei pînă la acidul fosforic.

Pentru a se obține un grad maxim de utilizare a pentoxidului de fosfor din apatită, au fost studiați următorii parametri: raport rocă: acid (R); timp de atac; temperatura de atac.

Ca tehnică de lucru, pentru urmărirea influenței pe care o au diverșii parametri asupra randamentului de extracție a pentoxidului de fosfor s-au menținut constanți doi parametri și s-a variat cel de-al 3-lea. Astfel, pentru a determina influența raportului rocă: acid, din reacția (1) se observă că la 100 g apatită cu compoziția dată sînt necesare 125 g acid azotic 100%, respectiv 186 g acid azotic 67% (d = 1,4), ceea ce revine la un volum de 133 cm^3 acid.

În determinările de laborator s-au utilizat raporturi rocă: acid de 1: 1,5; 1: 2,25 și 1: 3,5.

Într-o primă serie de probe timpul a fost de 10 min și temperatura de 50°C (fig. 1, curba 1).

Rezultatele obținute sînt indicate în diagrama din figura 1. Tot în această diagramă sînt consemnate și rezultatele obținute în următoarele condiții:

curba (2): timp = 20 min, temp. = 50°C; curba (3): timp = 40 min, temp. = 50°C

Din diagramă (fig. 1), randamentul (η) în funcție de raportul rocă: acid, se constată că raportul optim pentru obținerea unui randament maxim este de 1; 2,25.

Influența timpului de reacție asupra randamentului (η) în pentoxid de fosfor în reacția dintre apatită și acidul azotic este redată în figura 2 pentru următoarele condiții:

curba (1): R = 1:1,5, temperatura = 50°C; curba (2): R = 1:2,25, temperatura = 50°C

În ceea ce privește timpul de reacție, se constată că randamentul (η) maxim se obține pentru temperatura de 50°C și un raport rocă: acid de 1: 2,25 la 40 min.

Creșterea neînsemnată a randamentului pentru o variație a timpului de reacție de la 20 la 40 min nu justifică utilizarea unui timp de reacție de 40 min.

Pentru a urmări influența temperaturii de atac asupra randamentului reacției s-au efectuat determinări la o temperatură de 30, 50 și 70°C, în următoarele condiții:

$R = 1:1,5; 1:2,25$; $R = 1; 1,5; 1:2,25$; $R = 1:1,5; 1:2,25$
$\tau = 10'$ $\tau = 20'$ $\tau = 40'$

Tabela 1

R	Temperatură, °C	Timp, min	η, %
1 : 1,5	30	10′	53,50
	30	15′	67,92
	30	30′	84,63
1 : 1,5	50	10	88,7
	50	20	88,7
	50	40	86,5
1 : 2,25	50	10	94,5
	50	20	98,6
	50	40	99,8
1 : 2,25	70	10	98,90
	70	20	98,52

Din tabela 1 se constată că temperatura optimă de atac este de 50°C.

Din datele prezentate se poate stabili un proces tehnologic optim pentru a se obține un randament de reacție maxim, dar cu o economicitate apreciabilă, și anume: atacul apatitei se face cu acid azotic concentrat (67%), utilizînd un raport rocă: acid de 1 : 2,25, la o temperatură de 50°C și la un timp de reacție de 20 min.

Acidul fosforic astfel obținut nu poate fi utilizat la fabricarea îngrășămintelor, deoarece azotatul de calciu și celelalte impurități duc la retrogradarea pentoxidului de fosfor de-a lungul procesului tehnologic. În consecință, este necesar a se îndepărta total sau parțial ionii Ca^{2+}.

Literatura descrie numeroase procedee de îndepărtare a ionilor Ca^{2+} [3, 9, 10, 16 — 23], fiecare cu avantajele și dezavantajele ei.

În experiențele efectuate autorii și-au propus să purifice acidul fosforic cu ajutorul schimbătorilor de ioni de tip cationiți, puternic acizi. În această situație, schimbul ionic decurge astfel:

$$2RH + Ca^{2+} \rightarrow R_2Ca + 2H^+; \quad 3RH + Al^{3+} \rightarrow R_3Al + 3H^+$$
$$3RH + Fe^{3+} \rightarrow R_3Fe + 3H^+$$

cationii fiind reținuți pe rășină, în soluție rămîn acidul fosforic și acidul azotic. Regenerarea cationitului se face cu acid clorhidric 2 n.

Pentru stabilirea condițiilor de lucru s-au utilizat șase tipuri de schimbători de ioni. În tabela 2 se indică tipurile de cationiți, precum și dimensiunile coloanelor utilizate. Viteza de trecere a soluției prin coloană s-a stabilit experimental la 1 ml în 2 min.

Soluțiile utilizate la trecerea prin coloniețele cu schimbători de ioni au fost cele obținute direct de la atacul rocii cu acid azotic răcite la 25°C și cu un conținut de acid azotic, liber de 332 g/l, cu excepția schimbătorului de ioni tip Allassion, unde a fost necesară o diluare a soluției.

Din datele rezultate la trecerea soluțiilor de acid fosforic + acid azotic + azotat de calciu prin coloniețele cu schimbători de ioni, se poate trage concluzia că Vionitul CS_2 are cea mai mare capacitate de reținere a Ca^{2+} în condițiile arătate.

Tabela 2

Cationit	Înălțimi, cm	Diametru, cm	Viteza de trecere
Vionit CS_2	17,00	1,1	1 picătură la 6 s
Wofatit KPS	18,00	1,1	
Daction CS-6 P	18,00	1,25	
Allassion CS	19,00	1,1	
Imac C12	19,00	1,1	
Zerolit 225	16,00	1,1	

Experimental s-a stabilit cantitatea de oxid de calciu reținută de 1 cm³ schimbător, cantitate ce se poate urmări în tabela 3.

Tabela 3

Cationit	Volum cationit, cm³	CaO inițial, mg	CaO reținut, mg	CaO mg/cm³ cationit hidratat
Vionit CS_2	17,00	0,7141	0,422844	26,2
Wofatit KPS	17,10	0,7141	0,2222	13,1
Daction CS-6P	18,0	0,7141	0,4708	25,82
Alassion CS	18,05	0,357	0,2348	13,00
Imac C12	18,05	0,7141	0,2219	12,3
Zerolit 225	15,20	0,7141	0,1978	13,3

Concluzii

În urma experiențelor întreprinse asupra cineticii reacției apatitului de Kola cu acid azotic concentrat (67%), s-au stabilit condițiile optime ale unui proces tehnologic în care randamentul în raport cu pentoxidul de fosfor este de 98,6%. Separarea Ca^{2+} din amestecul acid fosforic + acid azotic se propune a se realiza cu ajutorul schimbătorilor de ioni de tip cationit puternic acid. Dintre cationiții utilizați, cea mai mare capacitate de reținere a Ca din amestecul menționat o are Vionitul CS_2, rășină indigenă.

Rămîne să se determine în continuare eficacitatea economică a procedeului propus, prin studierea rezistenței chimice a rășinii în prezența acidului azotic oxidant.

Bibliografie

1. Moldovan, I. și Popovici, N. Tehnologia îngrășămintelor minerale. I. Ed. tehnică, București, 1962.
2. Waggaman, W. Phosphoric acid phosphates and phosphotic fertilizers, New York, 1952.
3. Causserans, G. În" Chim. Ind. — Genie Chimique, nr. 9, noiemb. 1968, p. 1 431.
4. * * * În: Informations chimie, nr. 69, febr. 1969, p. 71—78.
5. Frazier, A. În: J. Agricultural food chemistry, **16**, nr. 3, mai-iun. 1968, p. 388—390.
6. Hoffman, L. În: Phosphorus Potasium, nr. 42, iul-aug. 1969, p. 27—32.
7. Zarov, G. ș.a. Izvestia Academii Nauk Kazahskoi S.S.S.R. — Seria himiceskaia, nr. 4, iul-aug. 1969, p. 1—3.
8. * * * În: Brit. Chem. Eng. **14**, iul., 1969.
9. Elwood. P. În: Chem. Eng. **27**, ian. 1969, p. 116—118.
10. * * * În: Phosphorus Potassium, nr. 39, ian.-febr. 1969, p. 18—23; nr. 40, mart-april. 1969, p. 29—36.
11. Margolis, F. G., Glazova, T. și Sverdlova, A. În: J. Vses. Him. in Mendeleeva, nr. 5, 1962.
12. Popovici, N. În: Rev. Chim., nr. 1, ian. 1966.
13. Constantinescu, I. Studii și cercetări privind obținerea îngrășămintelor ionitice greu levigabile pe bază de argile și cărbuni — teză de doctorat — Timișoara, 1969.
14. * * * În: Phosphorus Potassium nr. 39, ian.-febr. 1969, p. 33—34.
15. Elvood, P. În: Chemical Engineering, **75**, nr. 5, febr. 1968, p. 124—126.
16. Berquin, Y. F. și Andidier, L. New Fert Mater 1968, p. 121—145.
17. T. Ionescu, Schimbători de ioni, Ed. tehnică, București, 1961.
18. * * * În: Nitrogen, nr. 60, iul-aug. 1969, p. 28.
19. Ducras, J. G. Informations chemie, Special Engrois 1969, p. 131—142.
20. * * * Idem p. 83—94.
21. * * * În: Ind. Chim. **56**, nr. 628, noiemb. 1969, p. 414—416.
22. * * * În: Phosphorus Potassium, nr. 41, mai-iun. 1969, p. 20.
23. Moldovan, I. și Man, M. În: Rev. Chim. nr. 8, 1963, p. 437—443.

P. N. Ştefănescu

ÎNGRĂŞĂMINTELE CU AZOT

Populaţia globului înregistrează an de an o creştere într-o progresie tot mai accentuată (fig. 1). Această creştere, alături de un proces general de emancipare, implică o cerere mereu crescîndă de hrană, situaţie care ridică problema asigurării alimentaţiei, care nici în prezent nu este pe deplin rezolvată, dacă ne referim la unele regiuni din America de Sud, Asia şi Africa.

În afara realizărilor tehnologice recente, cum ar fi posibilitatea de a se produce alimente pe cale sintetică (proteine din petrol), exploatarea resurselor mărilor şi oceanelor sau controlul naşterilor, problema remedierii penuriei alimentare nu poate fi abordată decît plecînd de la două criterii esenţiale:

— utilizarea integrală a suprafeţelor cultivabile pentru producerea de cereale;

— creşterea productivităţii în agricultură.

În primul caz din cele 13 500 mil. ha* de care dispune planeta noastră în mod potenţial, vor putea fi cultivate maximum 7 000 mil. ha, bineînţeles aceasta comportînd investiţii considerabile. Producţia agricolă a acestei suprafeţe nu va fi, însă, în măsură să satisfacă decît 7 000 mil. locuitori, cifră care va fi atinsă în viitorii 30—40 ani.

Suprafaţa arabilă nemaiputînd fi majorată, dezvoltarea producţiei agricole pe cale intensivă va trebui să fie continuată prin cea de-a doua posibilitate, mult mai accesibilă, şi anume calea extensivă, prin mărirea randamentului la hectar. În prezent, producţia europeană este în medie superioară cu 100% celei mondiale luate în ansamblu, iar experienţa obţinută de olandezi şi japonezi au dovedit că se pot face progrese şi mai mari.

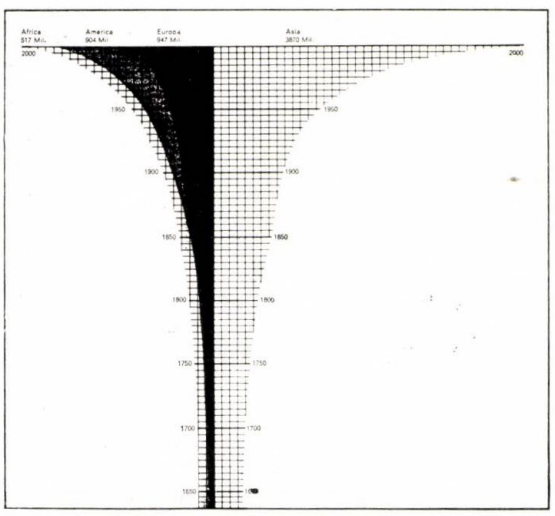


Fig. 1. Evoluţia populaţiei globului.

În ipoteza în care randamentele la hectar cultivat vor atinge pe întregul glob nivelul european, necesităţile de hrană ale populaţiei vor putea fi acoperite în următorii 100 de ani.

În consecinţă, chimizarea agriculturii (utilizarea îngrăşămintelor chimice, a erbicidelor, a antidăunătorilor şi a stimulatorilor de creştere), combinată cu alte mijloace agrotehnice moderne (mecanizare, irigaţii, alternarea culturilor etc.) vor permite satisfacerea cererii populaţiei globului în continuă creştere. Cercetări recente au demonstrat că, în unele ţări, 50% din creşterea producţiei agricole din ultimii 25 ani se datoreşte utilizării pe scară largă a îngrăşămintelor.

În anul 2 000, cînd un plus de aproximativ 3 000 mil. de locuitori vor trebui să fie hrăniţi la un nivel corespunzător celui actual, consumul total de îngrăşăminte chimice pe suprafaţa actual cultivată va trebui să atingă 150 mil. t. îngrăşăminte, ceea ce ar corespunde consumului mediu la hectar realizat în prezent de unele ţări dezvoltate.

Cele arătate demonstrează, pe de o parte, faptul că în primele decenii ale secolului XXI populaţia va putea fi alimentată, iar pe de altă parte, că producţia de îngrăşăminte va trebui să se dezvolte, fiind cea mai importantă soluţie care va asigura cantitatea de alimente corespunzătoare cerinţelor.

Locul deţinut de îngrăşămintele cu azot în rîndul îngrăşămintelor chimice

Este definit drept îngrăşămînt, la modul general, orice produs, organic sau mineral, natural sau sintetic, care poate furniza plantelor unul sau mai multe elemente chimice necesare unei dezvoltări normale. Lista elementelor recunoscute ca necesare pentru creşterea plantelor s-a majorat de-a lungul anilor, atingînd în prezent numărul de 16 *. Primele nouă elemente sînt utile plantelor în cantităţi relativ importante şi se numesc elemente principale (macroelemente). Carbonul, hidrogenul şi oxigenul se găsesc în aer şi în apă şi, ca atare, nu fac obiectul preocupării industriei de îngrăşăminte. Celelalte macroelemente sînt regrupate în elemente primare (azot, fosfor şi potasiu) şi elemente secundare (calciu, magneziu şi sulf). Ultimele şapte elemente sînt necesare în cantităţi mici, ceea ce le-a atras denumirea de oligoelemente.

* În anul 1960, suprafaţa cultivată atinsese 1 400 mil. ha procurînd fiecărui om circa 470 kg/an alimente de bază echivalînd cu 2 400 calorii/zi.

* C, H, O, N, P, K, Ca, Mg, S, B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn.

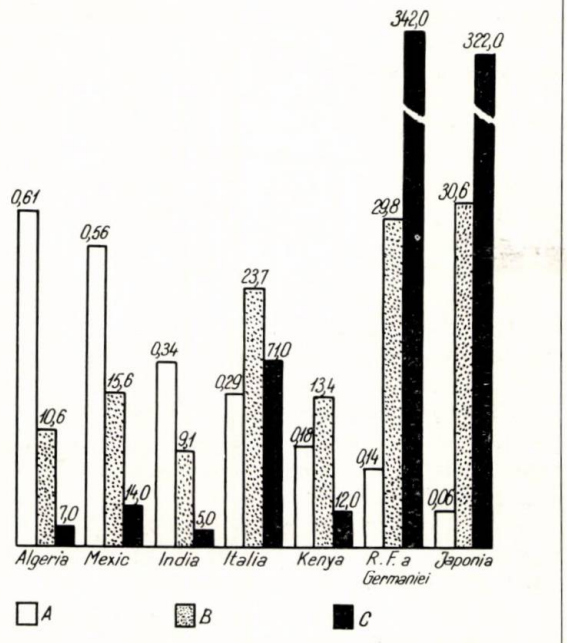


Fig. 2. Raportul dintre suprafaţa arabilă, randamentul de cereale şi consumul de îngrăşăminte:
A : suprafaţa arabilă în hectare/locuitor
B : randamentul de hectar (qintale).
C : consumul de îngrăşăminte (în kg de elemente nutritive la hectarul de pămînt arabil).

Consumul de îngrăşăminte chimice şi raportul de elemente fertilizante care le compun prezintă variaţii considerabile de la o regiune la alta a globului. Aceste variaţii sînt justificate de diferenţele de sol, condiţiile climatice, tipul culturii, îngrăşămintele disponibile şi preţul acestora. În Asia, de exemplu, consumul de azot este de două ori mai mare decît cel de P_2O_5 sau K_2O: în anul 1962, raportul elementelor fertilizante era următorul: 2,4 kg de azot (N) şi 1,1 kg de fosfor (P_2O_5) pentru fiecare kg de potasiu (K_2O) consumat. În ansamblu, regiunile în curs de dezvoltare au consumat azotul în cantităţi mai mari decît P_2O_5 şi K_2O, în timp ce în ţările dezvoltate, raportul între aceste trei elemente este de obicei de 1 : 1 : 1.

Consumul mondial de îngrăşăminte cu azot este mai mare decît acela al îngrăşămintelor cu fosfor şi potasiu.

Tabela 1

REZULTATELE UTILIZĂRII ÎNGRĂŞĂMINTELOR ÎN UNELE REGIUNI ALE LUMII

Ţara/regiunea	Tipul de îngrăşământ	Cultura	Cantitatea de îngrăşământ aplicat, kg/ha	Randament sporit obţinut, kg/ha	Randament de răspuns kg/kg subst. nutritivă
Orientul Apropiat	N	grîu	42,3	261	6,2
	P	grîu	42,3	235	5,6
	K	grîu	42,3	72	1,7
Africa de Vest	N	porumb	22,4	181	8,1
	P	porumb	54,0	403	7,5
	K	porumb	44,0	167	3,8
India	N	orez	22,4	243,0	10,8
	P	orez	22,4	126,0	5,7
	K	orez	...	...	...

* Review of Trial Demonstration-FFHC, Roma, 1964.

Consideraţii economice privind utilizarea îngrăşămintelor

În mod obişnuit, îngrăşămintele chimice comercializabile sînt clasificate în funcţie de conţinutul lor de azot, fosfor şi potasiu asimilabil, exprimat în procentaje de greutate în ordinea arătată. De exemplu, un îngrăşămînt „10—15—12" este un îngrăşămînt care conţine sub o formă asimilabilă 10% azot, 15% fosfor exprimat în P_2O_5 şi 12% potasiu exprimat în K_2O.

Raportul elementelor unui îngrăşămînt compus constituie raportul elementelor între ele. Pentru reglementarea definiţiilor şi a termenilor utilizaţi în industria de îngrăşăminte, în scopul de a se evita confuziile, s-a întocmit Webster's Third International Dictionary of the English Language (1961).

Mai înainte s-a arătat că rezultatele aplicării îngrăşămintelor variază în funcţie de o serie de factori. Pentru agricultor, rentabilitatea utilizării îngrăşămintelor depinde de creşterea resurselor financiare obţinute ca urmare a folosirii acestora. O astfel de creştere este, evident, în funcţie de un randament mărit, precum şi de raportul dintre preţul de vînzare a produselor agricole şi costul îngrăşămintelor. Nivelul cel mai rentabil pentru utilizarea îngrăşămitelor nu poate fi fixat mai înainte de a se fi făcut experienţe, în condiţii diferite.

Rapoartele între diferitele niveluri de aplicare a îngrăşămintelor şi randamentul care rezultă în produse agricole se pot înscrie sub formă de grafic (figura 3). Astfel, randamentul la hectar peste o anumită limită creşte cu un procent tot mai mic, pe măsură ce cantităţile de îngrăşăminte administrate sînt tot mai mari. Pentru obţinerea unui randament maxim, trebuie sporită aplicarea îngrăşămintelor pînă la nivelul „A". În acelaşi timp, pentru a şti dacă acest nivel este cel mai rentabil, trebuie să se cunoască şi preţul obtenabil pentru produsul în cauză, precum şi costul îngrăşămintelor aplicate. Raportul între aceste două elemente este ilustrat în figura 4.

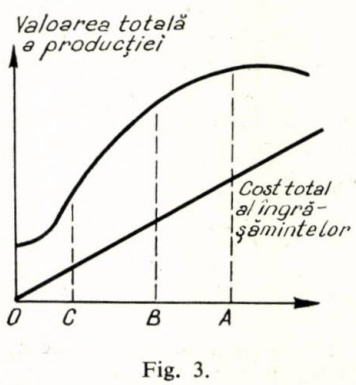


Fig. 3.

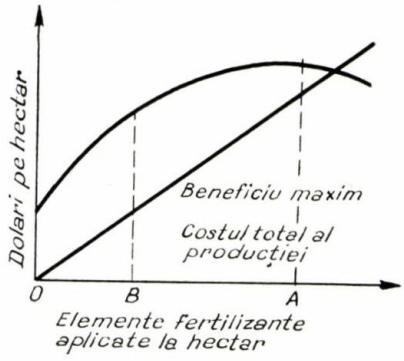


Fig. 4.

Cea mai rentabilă situație este cea redată prin punctul „B", în care valoarea randamentului suplimentar este egală cu cea a cheltuielilor suplimentare investite pentru achiziționarea îngrășămintelor și distanța verticală între linia costului și curba producției totale este cea mai mare.

Producția îngrășămintelor cu azot

În perioada 1969/1970 producția mondială de îngrășăminte cu azot a atins circa 32 mil. t N, iar producția de amoniac 40 mil. t N. Peste 50% din creșterea absolută a producției mondiale din deceniul trecut s-a realizat în America de Nord, Europa Occidentală și Japonia.

În raport cu anii precedenți și cu alte țări capitaliste, Statele Unite prezintă o creștere modestă, aceasta datorită închiderii unor instalații nerentabile, existenței unor stocuri mari și ascuțirii concurenței pe piața externă. Trebuie amintit că în perioada 1967/68, în industria de îngrășăminte cu azot a S.U.A. au avut loc fenomene de supraproducție datorită, în cea mai mare parte, sporirii rapide a capacităților de producție fără a se ține seamă de posibilitățile de absorție ale pieței interne și externe. Pentru a depăși dificultățile, producătorii au fost nevoiți să raționalizeze producția, închizînd multe din unitățile nerentabile.

Între anii 1968 și 1970, în S.U.A., au intrat în funcțiune șase mari instalații pentru producerea amoniacului (capacitate cumulată 5 435 t/zi). Instalațiile noi de amoniac, prin gigantismul lor, reflectă tendințele manifestate în ultimii ani în industria amoniacului, tendințe determinate, în principal, de accentuarea presiunii exercitate asupra prețurilor. Aceste instalații se caracterizează prin: capacități de prelucrare din ce în ce mai mari; în soluții constructive moderne avînd un grad avansat de recuperare a căldurii și utilizînd compresoare centrifugale, precum și preponderența gazelor naturale (55,5%) și a produselor petroliere (15,6%) ca materii prime, în locul cărbunelui.

Construirea de instalații moderne de mare capacitate, este caracteristică nu numai țărilor dezvoltate, ci și țărilor în curs de dezvoltare, și acest lucru apare mai evident dacă se iau în considerare proiectele care vor fi realizate.

Japonia: reorganizarea industriei îngrășămintelor cu azot începută în anul 1966 a decurs în două etape. Instalațiile mici și nerentabile, pe bază de tehnologii vechi, au fost închise și înlocuite cu instalații noi, de mari capacități, automatizate. Intrarea în producție a noilor capacități, datorită perioadei de intrare în regim, nu s-a reflectat corespunzător în producția de îngrășăminte cu azot a Japoniei. În perioada 1969/70, Japonia a produs 2 450 mii t N, cu 16,5% mai mult față de perioada precedentă.

Europa Occidentală: creșteri mai însemnate ale producției au fost înregistrate în Franța și Italia, în timp ce pentru producția celorlalte țări, R. F. a Germaniei, Olanda, Norvegia și Anglia, a fost specifică o creștere moderată.

Australia: capacitatea de producție a atins 500 mii t/an N, cifră care depășește de două ori consumul intern, permițîndu-i astfel să concureze pe piețele de desfacere ale Asiei.

Între 1958 și 1970 țările socialiste și-au majorat producția de aproape patru ori, situîndu-se astfel cu mult peste ritmul de dezvoltare înregistrat pe plan mondial (dețin 28% din producția mondială).

Țările în curs de dezvoltare și-au majorat apreciabil producția (de aproape 3,5 ori în deceniul 1950—1960), indiferent dacă aceasta are destinația să acopere consumul intern (India, Pakistan, Indonezia, R.A.U. și Turcia) sau este afectată exportului (Arabia Saudită, Iran, Kuweit, Venezuela etc.). Producția acestor țări a atins 3 769 mii t N (1969/70).

Din punctul de vedere al structurii, producția de îngrășăminte cu azot se prezintă astfel:

Amoniacul: în ultimii 10 ani producția mondială de amoniac aproape s-a triplat, atingînd un nivel de 50 mil. t (40 mil. t N). Principalul factor determinant îl constituie sectorul îngrășămintelor cu azot, care absoarbe peste 80% din consumul de amoniac. Spre deosebire de America de Nord, unde 87% din producția de amoniac se bazează pe utilizarea gazelor naturale, în Europa, gazelor naturale și produselor petroliere le revin 78%, iar restul cărbunelui.

Azotatul de amoniu a atins un nivel de producție ce depășește circa 5 mil. t N (1970), deținînd 34% din producția îngrășămintelor cu azot.

Cu o producție de aproximativ 3 mil. t, Europa este principala regiune producătoare, iar în cadrul ei producția este concentrată în special în Anglia, Austria și țările Pieței Comune. Acestora le revine aproximativ 1/4 din producția Europei. Țărilor socialiste le revin 20% din totalul producției europene.

În afara Europei, principalul producător este S.U.A., cu o producție de aproximativ 800 mii t/an N, iar dintre țările în curs de dezvoltare India, cu 150 mii t/an N.

Ureea: recunoașterea pe scară largă a avantajelor ureei ca îngrășămînt s-a reflectat în creșterea producției în decurs de 10 ani (1960—1970) de aproape 10 ori, atingînd la finele acestei perioade un volum de circa 8,5 mil. t. N.

Una dintre caracteristicile extinderii capacităților de producție pentru uree o constituie faptul că deși 2/3 din totalul capacităților aparțin țărilor capitaliste, totuși a crescut considerabil cota-parte a țărilor socialiste și în curs de dezvoltare. Trebuie menționat

Tabela 2

EVOLUȚIA MONDIALĂ A PRODUCȚIEI ȘI CONSUMULUI DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT ÎN PERIOADA 1965–1970 ÎN MII T N

Țara	1965/66		1968/69		1969/70	
	producție	consum	producție	consum	producție	consum
MONDIAL	19 712	19 129	27 580	26 765	31 228	29 077
din care:						
Europa de Vest	6 211	4 712	8 112	5 916	9 114	6 246
din care:						
— R. F. a Germaniei	1 419	874	1 598	933	1 650	965
— Franța	1 041	880	1 442	1 210	1 620	1 280
— Italia	894	457	1 060	518	1 350	550
— Anglia	657	630	865	804	990	880
— Olanda	562	311	950	353	1 020	375
Țările socialiste	4 094	4 273	6 863	6 214	7 854	6 890
din care:						
— U.R.S.S.	2 472	2 386	4 177	3 454	4 300	3 850
— R. P. Polonă	395	443	759	680	875	760
— R.D.G.	348	410	351	511	430	530
— R. P. Bulgaria	252	231	504	370	585	410
— R. P. Ungară	148	225	253	304	320	345
— R. S. Cehoslovacă	220	252	262	302	390	330
— R. S. F. Iugoslavia	93	166	119	244	275	260
Oceania	34	81	95	175	220	218
America de Nord	5 536	5 038	6 987	6 559	7 430	6 620
din care:						
— S.U.A.	5 161	4 820	6 337	6 199	6 700	6 210
America Centrală	249	479	343	718	459	799
America de Sud	275	269	243	375	292	413
Africa	222	556	286	649	496	861
Asia	3 091	3 784	4 646	6 159	5 363	7 040
din care:						
— Japonia	1 633	770	2 103	1 150	2 450	1 190
— R. P. Chineză	680	1 329	940	2 090	990	2 492
— India	257	567	531	1 254	680	1 450

Nitrogen, 63, 13, 1970 și 54, 16, 1968.

că și, în acest sector, se manifestă puternic tendința construirii de instalații mari (peste 80 de instalații construite în ultimii ani). Majoritatea investițiilor în curs se referă la capacități cuprinse între 150 și 300 mii t/an.

Aspecte tehnico-economice

Amoniacul reprezintă produsul de bază cu azot fixat de care se dispune în prezent pentru fabricarea îngrășămintelor. Amoniacul poate fi folosit direct ca îngrășământ și constituie, totodată produsul intermediar care participă la fabricarea multor îngrășăminte cu azot și compuse.

Industria amoniacului a cunoscut o dezvoltare spectaculoasă începînd după anul 1960. Tehnica utilizată și concepția inginerească în construcția instalațiilor de amoniac au înregistrat o evoluție continuă. În special echipamentele au făcut obiectul unor importante perfecționări, care au redus considerabil valoarea investițiilor și costurile de exploatare a instalațiilor de amoniac.

Tehnicile vechi de producere a amoniacului foloseau în mare măsură pentru producerea hidrogenului gazul de cocserii sau electroliza apei. Tehnicile actuale utilizează aproape exclusiv pentru producerea amoniacului ca sursă de hidrogen gazele naturale sau produsele petroliere. Gazul metan a devenit o sursă importantă de hidrogen pentru sinteza amoniacului în numeroase țări, care fie că dispun, fie că importă această materie primă.

Cărbunele, care altă dată constituia o sursă importantă de hidrogen, a fost înlocuit, ori de cîte ori a fost posibil, cu gaz metan sau cu produse petroliere.

Țările care posedă rafinării de petrol, pot utiliza pentru fabricarea amoniacului gazele de rafinărie sau produse petroliere lichide. Cele care nu dispun de materii prime recurg la importul acestora.

În etapa actuală, îngrășămintele cu azot se obțin, în cea mai mare parte, plecînd de la amoniac anhidru. În ipoteza că necesarul de îngrășăminte cu azot, exprimate în N, se va ridica la circa 125 mil. t în 1985, așa cum se estimează în prezent, și presupunînd că jumătate din această cantitate va proveni din gaz

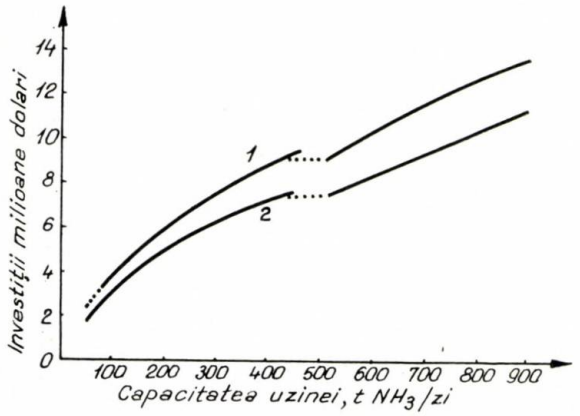


Fig. 5. Raportul dintre volumul investițiilor și capacitatea de producție a unei uzine de amoniac:

1 — nafta, reformare cu vapori; *2* — gaze naturale; ... indică capacitatea la care trecerea la compresoare centrifugale devine rentabilă.

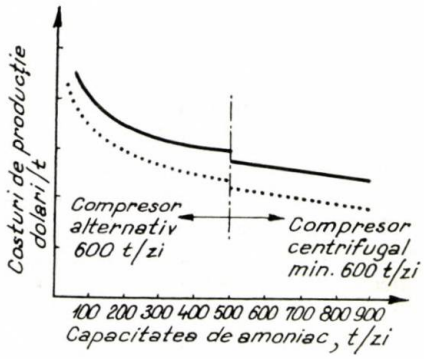


Fig. 6. Raportul dintre costurile de producție și capacitatea unei uzine de amoniac:

— gaze naturale, 0,50 dol.250 mii kcal; ... gaze naturale, 0,32 dol./250 mii kcal;

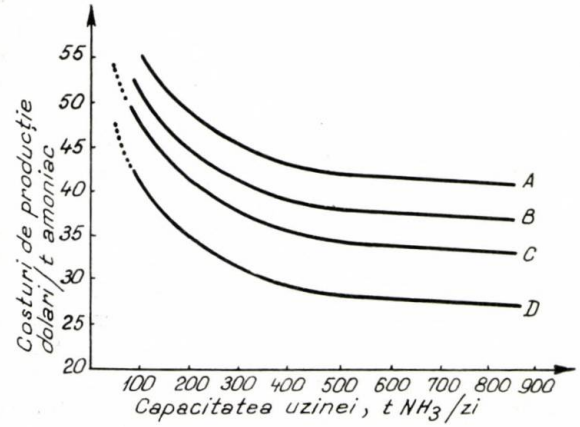


Fig. 7. Raportul dintre costurile de producție și capacitatea unei uzine de amoniac (procedeul de reformare cu vapori):

A — nafta 0,02 dol./kg; *B* — nafta 0,016 dol./kg; *C* — gaze naturale 0,40 dol./250 mii kcal; *D* — gaze naturale 0,40 dol./250 mii kcal.

metan și cealaltă jumătate din petrol, cu toată această cifră importantă, producția nu va afecta decît 2% rezervele actuale cunoscute de gaz metan și, în proporție și mai mică, cele de petrol. Astfel încît dezvoltarea producției de îngrășăminte, deși la aceste niveluri impresionante, nu constituie motive de îngrijorare, sub aspectul asigurării cu materiile prime necesare.

Influența prețului materiilor prime asupra costului amoniacului

Alegerea materiilor prime pentru producerea amoniacului depinde de prețul acestora și de disponibilități. În numeroase țări în curs de dezvoltare, existența gazelor naturale sau construirea de rafinării pot asigura materiile prime necesare pentru fabricarea amoniacului la prețuri acceptabile. Alegerea materiei prime utilizate influențează atît costurile de producție, cît și investițiile.

Tabela 3

INFLUENȚA PREȚULUI MATERIILOR PRIME ASUPRA COSTULUI AMONIACULUI PRODUS

Materia primă	Putere calorifică (250 mii kcal) costul amoniacului dol./t				
	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
Hidrogen pentru cracare	22,0	24,2	26,7	29,7	32,5
Gaze naturale	25,8	29,7	34,1	38,5	42,3
Nafta	28,6	33,0	37,5	41,7	43,2
Păcură	33,0	37,4	41,7	47,3	51,7
Cărbune	38,5	44,0	49,5	55,0	60,0

Influența capacității de producție asupra costului amoniacului

Construcția de instalații de mare capacitate, echipate cu compresoare centrifugale reprezintă tendința modernă unanim acceptată. Între anii 1967 și 1970 s-au construit 35 mari instalații în S.U.A., 22 în Europa de Vest, 9 în Asia de Sud-Est și 6 în America Latină. Prin instalații mari se înțeleg acelea a căror capacitate de producție zilnică este de minimum 600 t amoniac.

Capacitatea instalațiilor formate dintr-o singură linie tehnologică, precum și soluția tehnico-inginerească care stă la baza unor asemenea instalații au, de asemenea, o importanță deosebită. În ultimul timp în construcția fabricilor de amoniac s-au înregistrat progrese deosebite, marcate de un ritm febril de înnoire și progres.

Investițiile unei uzine cu o capacitate ce variază între 600 și 1 500 t NH_3/zi, dotată cu compresoare centrifugale, sînt în genere cu 50% mai mici decît în cazul construirii unei instalații de aceleași dimensiuni, folosind tehnologia clasică. Aceasta determină pe producătorii de amoniac să prefere să-și plaseze investițiile în uzini de capacitate mare.

În tabela 4 și în graficele 5—8 sînt redate costurile de producție ale unei instalații dotate cu compresoare cu piston comparativ cu ale altei instalații, de aceeași capacitate, dar dotată cu compresoare centrifugale

Tabela 4

INFLUENȚA CAPACITĂȚII DE PRODUCȚIE ASUPRA PREȚULUI AMONIACULUI

Capacitate de producție:	200	300	400	600	1000	1500
Compresoare; mod de acționare	compresoare antrenate electric, tip clasic			compresoare centrifuge antrenate cu turbine cu aburi		
Investiții, dol. t	4,3 mii	5,5 mii	6,5 mii	8,5 mii	12,3 mii	15,75 mii
Materii prime și utilități, dol./t						
Gaze naturale	6,39	6,39	6,39	7,05	7,05	6,94
Energie electrică (0,007 dol./kWh)	4,82	4,82	4,82	0,23	0,23	0,23
Apă (pentru cazane) 0,25 dol./m³	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Apă (răcire) 0,02 dol./m³	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
Total:	12,46	12,46	12,46	8,53	8,53	8,42
Alte costuri						
Catalizatori și chimicale	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
Manoperă (3 dol./h)	1,98	1,32	0,88	0,66	0,39	0,26
Cheltuieli generale	1,98	1,32	0,88	0,66	0,39	0,26
Întreținere (3% din investiții)	2,02	1,73	1,51	1,34	1,15	0,98
Taxe și asigurări (2%)	1,35	1,15	1,00	0,89	0,77	0,66
Beneficiu 5%	3,38	2,88	2,52	2,22	1,94	1,65
Amortizări 10%	6,76	5,77	5,03	4,46	3,88	3,30
Cost de producție total:	30,37	27,07	24,72	19,20	17,49	15,97

Sursa: Manuel des engrais, ONU, 1969.

acționate de turbine cu vapori, alimentate cu gaz metan (20 dol./250 mii kcal).

În prezent există numeroase fabrici de amoniac echipate cu compresoare centrifugale și cea mai mare parte folosesc drept materie primă gaze naturale.

Există posibilitatea să se diminueze considerabil costurile de producție prin mărirea capacității instalațiilor și prin utilizarea unor materii prime ieftine. De exemplu, costul fabricării azotatului de amoniu poate fi redus cu 35%, dacă capacitatea de producție este de 1 000 t/zi, față de o capacitate de numai 200 t/zi.

O altă tendință care se manifestă pe piața îngrășămintelor o reprezintă construirea noilor instalații în apropierea surselor de materii prime sau a consumatorilor de îngrășăminte.

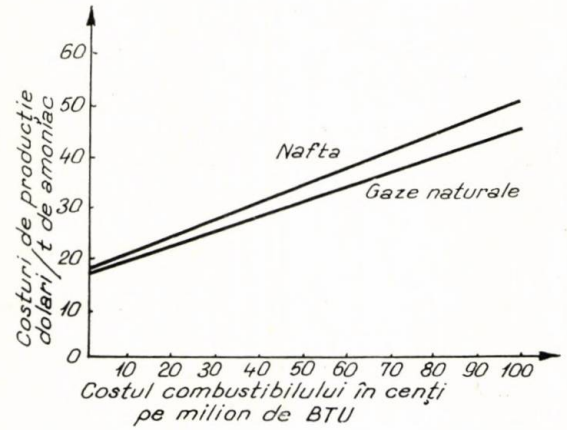


Fig. 8. Raportul dintre costurile de producție și costul energiei electrice în cazul unei uzine de amoniac (400 t/zi, procedeul reformare cu vapori).

Consumul de îngrășăminte chimice și locul îngrășămintelor cu azot în economie

Necesitatea dezvoltării economiei agrare în toate țările, în scopul asigurării bunurilor alimentare necesare traiului, a impus cu tărie, după cum s-a arătat, ridicarea randamentului la hectar pe calea folosirii metodelor agrotehnice moderne și, în special, a îngrășămintelor chimice. Cererea pentru îngrășăminte a crescut astfel continuu, consumul fiind factorul determinant al pieței, sau, cu alte cuvinte, piața îngrășămintelor chimice este piața cumpărătorului.

Dezvoltarea consumului de îngrășăminte chimice a fost determinată, în principal, de influența următorilor factori conjuncturali:

— creșterea populației și nevoia de asigurare a hranei acesteia;

— creșterea nivelului de trai în țările dezvoltate, ca și în țările în curs de dezvoltare antrenează după sine un consum sporit de carne și, în consecință, un consum în plus de cereale necesare producerii cărnii;

— cunoștințele agrotehnice se dezvoltă;

— agricultura devine mai intensivă și mai tehnică;

— rezultatele pe care cultivatorii le au de pe urma utilizării îngrășămintelor sînt în continuă dezvoltare;

— în numeroase țări guvernele acordă agriculturii un grad mai mare de prioritate și sprijin;

— accelerarea ritmului de epuizare a solului.

După anul 1905, dezvoltarea consumului mondial de îngrășăminte chimice a fost spectaculos: consumul a crescut de la circa 2 mil. t în 1905, la 65,6 mil. t substanță activă în 1970. Exceptînd perioadele celor două războaie mondiale, 1914—1918 și 1940—1945, consumul s-a dublat și s-a triplat în cursul fiecărui deceniu, după cum rezultă din tabela 5.

Tabela 5

EVOLUȚIA CONSUMULUI MONDIAL DE ÎNGRĂȘĂMINTE ÎN MIL. T SUBSTANȚĂ ACTIVĂ

Perioada	N	P	K	Total
1905/1906	0,366	1,047	0,515	1,928
1913/1914	0,702	2,137	1,022	3,861
Scăderea în cursul primului război mondial				
1919/1920	0,757	1,729	1,070	3,556
1938/1939	2,670	3,637	2,904	9,211
Scăderea în cursul celui de-al doilea război mondial				
1946/1947	2,568	4,368	2,677	9,613
1960/1961	10,200	9,845	8,465	28,510
1965/1966	19,192	14,525	12,120	45,837
1969/1970	29,077	20,300	17,000	65,500

Sursa: Industrie des engrais, ONU, 1969.

Dinamica consumului de îngrășământ cu azot

Consumul mondial de îngrășăminte cu azot s-a dezvoltat în perioada 1959/60—1969/70 într-un ritm mediu anual de 14%, cu creșteri mai accentuate în țările socialiste (22% anual) și în țările în curs de dezvoltare (10—14% anual).

Pe continente, regiuni geografice și principalele țări, dinamica consumului de îngrășăminte cu azot, exprimat în mii t N, este redată în tabela 2 de unde rezultă repartizarea geografică inegală a consumului de îngrășăminte cu azot. Astfel, există un decalaj mare între țările dezvoltate și țările în curs de dezvoltare, reflectat atît în nivelul consumului la hectar, cît și al consumului pe locuitor. Astfel, consumul de îngrășăminte cu azot la ha al țărilor în curs de dezvoltare este de aproximativ 7 ori mai mic decît cel al țărilor dezvoltate. Decalajul existent între cele două grupe de țări apare și mai pregnant dacă se are în vedere consumul pe locuitor.

În sezonul 1969/70, țările socialiste și țările în curs de dezvoltare și-au sporit ponderea în consumul mondial la 32,2% și, respectiv, 20%, ponderea țărilor capitaliste dezvoltate reducîndu-se în mod corespunzător (47,8%).

Este de remarcat faptul că, începînd din anul 1968, consumul de îngrășăminte cu azot al țărilor socialiste europene a depășit pe cel al țărilor capitaliste vest-europene. Această dezvoltare rapidă pe care o cunoaște consumul îngrășămintelor cu azot în țările socialiste este efectul dezvoltării unei agriculturi moderne, bazate pe cele mai eficiente mijloace tehnice.

Principalele țări consumatoare de îngrășăminte cu azot dețin următoarele ponderi din consumul mondial: S.U.A. 21,3%,; U.R.S.S. 13,3%; R. P. Chineză 8,5%; India 4,9%; Franța 4,4%; R. F. a Germaniei 3,3%; Anglia 3,0% și R. P. Polonă 2,6%. Cumulat, aceste opt țări dețin aproape 2/3 din consumul mondial de îngrășăminte.

În perioada 1960—1970 structura consumului mondial de îngrășăminte cu azot, sub influența diverșilor factori conjuncturali, a prezentat o serie de

Tabela 6

EVOLUȚIA MONDIALĂ A COMERȚULUI CU ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT ÎN PERIOADA 1965—1969 ÎN MII T N

Țara	1965/66		1967/68		1968/69	
	import	export	import	export	import	export
MONDIAL	4 254	4 225	5 535	5 637	6 248	6 328
din care:						
Europa de Vest	890	2 187	1 041	2 803	1 196	3 238
din care:						
— R.F. a Germaniei	41	543	82	675	97	708
— Franța	77	233	153	276	210	245
— Italia	3	397	5	491	6	545
— Anglia	116	76	190	126	174	144
— Olanda	16	255	16	442	13	671
Țări socialiste	388	215	430	456	519	631
din care:						
— U.R.S.S.	—	86	3	257	10	317
— R. P. Polonă	57	9	21	35	5	54
— R.D.G.	135	73	112	71	157	45
— R. P. Bulgaria	—	21	30	43	17	80
— R. P. Ungară	79	—	49	10	103	20
— R. S. Cehoslovacă	50	18	39	19	105	30
— R. S. F. Iugoslavia	65	—	174	—	117	—
OCEANIA	47	—	95	—	112	2
America de Nord	466	816	407	1 013	373	1 024
din care:						
— S.U.A.	444	484	363	793	344	854
America Centrală	316	79	432	106	496	149
America de Sud	154	150	214	105	252	104
Africa	331	4	395	6	388	13
Asia	1662	774	2521	1148	2912	987
din care:						
— Japonia	5	757	8	1 053	10	880
— R. P. Chineză	649	—	773	—	1 230	—
— India	394	—	975	—	780	—

Sursa: Nitrogen, — British Sulphur Corporation Ltd, Statistical Supplement, nr. 1, mart./april., 1970, p. 8—21.

schimbări, conturîndu-se următoarele tendințe principale:

— țările socialiste și țările în curs de dezvoltare și-au sporit ponderea;

— a crescut cota-parte a sortimentelor cu un conținut ridicat de azot;

— s-a extins utilizarea îngrășămintelor lichide, simple și compuse, mai ales în țările dezvoltate;

— se generalizează folosirea îngrășămintelor concentrate și compuse.

Comerțul internațional cu îngrășăminte cu azot

Dinamica comerțului cu îngrășăminte cu azot a evoluat, în principal, sub influența următorilor factori:

— sporirea excedentului, pe de o parte, în principalele regiuni producătoare (Japonia, America de

Nord, țările vest-europene și țările socialiste din Europa), iar pe de altă parte, a deficitului în alte regiuni: Asia (exclusiv Japonia), America Latină și Africa;

— intensificarea comerțului cu diferite sorturi de îngrășăminte între țările mari producătoare și în același timp exportatoare, comerț care poate să îmbrace diverse forme;

— apariția pe piața mondială în ultimii ani a unor noi exportatori, fapt care marchează sfîrșitul perioadei în care furnizorii tradiționali dominau această piață;

— politica vamală și de prețuri a țărilor interesate. În majoritatea țărilor în curs de dezvoltare, dat fiind deficitul mare de consum, nu se aplică taxe vamale la importul de îngrășăminte. Taxe vamale cu caracter protecționist al industriei naționale se aplică în Chile, Peru, R.A.U. și Maroc. Din grupa țărilor dezvoltate, numai Japonia și S.U.A. nu aplică taxe vamale.

În perioada 1960—1969, volumul schimburilor comerciale cu îngrășăminte cu azot a crescut de peste două ori, corespunzător unui ritm mediu anual de creștere de circa 9%, comparativ cu ritmul anual de creștere a producției mondiale, care a fost de 12,6%. Această diferență de ritm reliefează gradul de autoaprovizionare în țările importatoare.

În sezonul 1969/70, volumul schimburilor internaționale cu îngrășăminte cu azot a atins circa 6,4 mil. t N (cu 2,6% mai mult față de sezonul precedent). Principalii factori care au contribuit la ascuțirea concurenței și la modificarea raportului cerere-ofertă în favoarea cumpărătorului pe piața îngrășămintelor cu azot au fost acumularea unor stocuri deosebit de mari în unele dintre țările importatoare, precum și sporirea numărului de țări exportatoare.

Nu trebuie neglijați și o serie de factori conjuncturali, care, deși de mai mică importanță, au contribuit la restrîngerea capacității de absorbție a țărilor în curs de dezvoltare: creșterea gradului de autoaprovizionare prin darea în producție a noi capacități de fabricație, lipsa de mijloace de plată și închiderea Canalului Suez, fapt care dezavantajează pe exportatorii vest-europeni în concurența pe piețele de desfacere din Asia ș.a.

Față de deceniul trecut, în perioada analizată cota-parte din producția mondială destinată exportului a prezentat o ușoară tendință de scădere, atingînd 22% în 1967/68, comparativ cu 27% în 1959/60. Cu toate acestea, într-o serie de țări, caracterizate ca fiind mari exportatoare de îngrășăminte cu azot, cota-parte din producție afectată exportului este în genere ridicată: 40—86%.

Ponderea țărilor în curs de dezvoltare, dintre care cel mai important loc îl deține Chile, s-a diminuat în deceniul trecut la numai 2,5%, atît ca urmare a scăderii absolute a exportului de azotat de sodiu, cît și ca urmare a creșterii rapide a exportului țărilor capitaliste dezvoltate, principalii furnizori care dețin peste 85% din exportul mondial și al țărilor socialiste, care dețin circa 10% din exportul mondial (1969/70).

Exportul mondial de îngrășăminte cu azot este concentrat într-un număr redus de țări, aproximativ 65% din volumul său fiind realizat de următoarele țări: Japonia, R. F. a Germaniei, S.U.A., Italia, Olanda, Belgia, Franța, Norvegia și Canada.

În menținerea raportului cerere-ofertă pe piața mondială a îngrășămintelor azotoase, Asia a avut și continuă să dețină un rol important. Astfel, numai patru țări — R. P. Chineză, India, Pakistan și Indonezia — au absorbit aproximativ 40% din exportul mondial anual al acestor produse.

De asemenea, indirect, S.U.A. și Japonia au adus o contribuție importantă la menținerea acestui raport. Procesul de raționalizare a producției în aceste țări, manifestat prin închiderea mai multor instalații mici, cu tehnologii învechite, a avut ca urmare o reducere a disponibilităților de export ale Japoniei și S.U.A. și o creștere mai lentă a exporturilor, comparativ cu anii de la începutul intervalului.

În deceniul trecut, și mai ales în ultimii ani, au avut loc modificări importante în poziția pe care o dețin pe piață principalii exportatori de îngrășăminte cu azot. Pînă la începutul deceniului trecut, pe primul loc în rîndul țărilor exportatoare de îngrășăminte azotoase se situa R. F. a Germaniei; exportul său după 1962/63 a fost depășit ca volum de Japonia, care în prezent deține o pondere de 20% în exportul mondial, poziție pe care tinde să și-o consolideze. S.U.A. a prezentat în ultimii ani un ritm de creștere foarte mare (16,9%), ceea ce i-a permis să treacă de pe locul nouă pe locul trei, cu o cotă de peste 10% în exportul mondial.

Țările socialiste și-au sporit exporturile în perioada 1960—1970, o pondere importantă revenind U.R.S.S. și R.D.G.

Existența unor bogate resurse de materii prime în unele din țările în curs de dezvoltare a determinat construirea unor capacități de îngrășăminte chimice, fapt care a permis ca începînd din anul 1967, pe piața mondială să fie prezente noi țări producătoare de îngrășăminte.

Structura comerțului cu îngrășăminte cu azot a prezentat numeroase schimbări, datorită, în principal, orientării cererii spre sortimentele cu un conținut mai ridicat în substanță activă. Sulfatul de amoniu, sortiment de bază exportat în urmă cu 10—15 ani, și-a redus ponderea de la 37,7% în 1959/60, la 25% în 1969/70, cedînd locul ureei. Exportul mondial de sulfat de amoniu este de aproximativ 1,5 mil. t N. Din acesta, 40% sînt absorbite de India și R. P. Chineză.

Ureea este un îngrășămînt cu azot apreciat și ea deține în prezent ca pondere 1/3 din exportul mondial, respectiv 1,9 mil. t N. Japonia este principalul exportator, și această poziție se datorește, în primul rînd, înlesnirilor de credit acordate la export, cît și apropierii sale din punct de vedere geografic de principalele piețe de desfacere din Asia.

Unele aspecte ale politicii comerciale în comerțul internațional cu îngrășăminte

Accentuarea concurenței pe piața mondială a îngrășămintelor cu azot a determinat inițierea unor măsuri de politică comercială, dintre care cele mai importante sînt:

a. Unirea exportatorilor dintr-o țară sau din mai multe țări și crearea de carteluri (exemplu „Nitrex" în Europa).

b. Regim vamal diferențiat, cu caracter protecționist.

c. Practicarea tot mai largă a livrărilor pe bază de credit sau sub formă de ajutor. După anul 1965/1966, livrările în cadrul programelor de ajutor au cunoscut o extindere foarte mare, atingînd în prezent, ca valoare, peste 200 mil. dolari, în cea mai mare parte sub forma creditelor pe termen lung (peste 5 ani, termenele fiind diferite de la țară la țară) și a unor angajamente bilaterale. Astfel, AID* acordă credite pe o perioadă de 40 de ani, în timp ce Yen Credit Scheme** acordă pentru 17—18 ani. Trebuie amintit, de asemenea, ajutorul țărilor vest-europene, care se efectuează sub forma unui ajutor bilateral sau din fondul centralizat al Pieței Comune. De regulă, una dintre clauzele stipulate în programul de ajutor este utilizarea fondurilor acordate pentru achiziționarea de îngrășăminte din țara care acordă ajutorul.

Acordarea de „ajutoare" influențează negativ jocul liber al cererii și ofertei, ducînd în final la crearea unor piețe captive. Pe aceste piețe, țările care nu livrează în cadrul unor programe de ajutor sînt total dezavantajate. Aceste ajutoare impun achiziționarea îngrășămintelor la prețuri mai ridicate, decît în cazul unor livrări obișnuite.

d. Organizarea de licitații. În țările dezvoltate comerțul cu îngrășăminte decurge printr-o operație directă de vînzare-cumpărare, între producător și fermier, existînd cel mult un intermediar, respectiv un distribuitor. În țările în curs de dezvoltare, lipsa de mijloace financiare a fermierilor individuali și lipsa cronică de valută a statelor respective au condus la cumpărarea de îngrășăminte prin intermediul unei organizații de stat sau al unei instituții aflate sub controlul acestuia și în colaborare cu o bancă specializată, care prezintă garanția plății pentru producător. Forma cea mai des practicată de țările în curs de dezvoltare pentru cumpărările de îngrășăminte o constituie licitațiile.

Perspectivele pieței mondiale a îngrășămintelor cu azot

Consumul îngrășămintelor cu azot va crește după anul 1970 mai lent decît cel al îngrășămintelor cu fosfor sau potasiu.

În tabela 7 este redată balanța per total îngrășăminte întocmită de ONUDI.

Tabela 7

PREVIZIUNI ASUPRA PRODUCȚIEI ȘI CONSUMULUI DE ÎNGRĂȘĂMINTE ÎN 1975/1976, MII ELEMENTE NUTRITIVE

	Țări dezvoltate	Țări în curs de dezvoltare	Total mondial *
Producție	88 500	10 700	99 200
Consum	79 000	16 150	95 150
Excedent (deficit)	9 500	(5 450)	4 050

* Nu sînt cuprinse: R. P. Chineză, R.P.D. Coreeană și R. D. Vietnam.
Sursa: Industrie des engrais, ONU, nr. 6, 1969.

După aprecierile autorului, se estimează consumul mondial de îngrășăminte cu azot în anii 1975/1976 și 1980/1981 la 50 mil. t N și, respectiv, 62 mil. t, pentru producție estimîndu-se un nivel mai mare cu circa 1,8—2,0 mil. t N. Producția țărilor în curs de dezvoltare va deține 14% din producția mondială de îngrășăminte cu azot.

Exportul mondial va continua să crească, prezentînd însă un ritm mai mic decît în deceniul anterior. Volumul său este estimat la circa 8 mil. t N și la 10 mil. t N, pentru sezonul 1975/1976 și, respectiv, 1980/1981.

În general, piețele de desfacere nu vor suferi modificări, cu excepția unora dintre țările în curs de dezvoltare (Irak, Arabia Saudită, Quatar, Libia, Nigeria, Venezuela, Columbia etc.), care vor deveni exportatoare.

Sub aspectul structurii, cererea va fi orientată în următoarele direcții: creșterea ponderii sorturilor cu conținut ridicat de azot, utilizarea crescîndă a îngrășămintelor complexe și folosirea pe scară largă a îngrășămintelor lichide — simple și compuse, precum și a amoniacului anhidru.

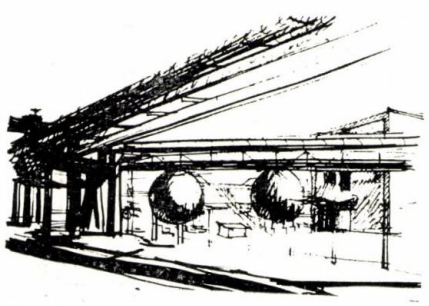
În privința tehnologiei, se preconizează fabricarea pe scară tot mai largă a îngrășămintelor compuse granulate, obținute prin diverse căi în funcție de particularitățile economiei țărilor sau a zonelor geografice.

Bibliografie

1. * * * Centre d'Etude de l'Azote: L'aide des Engrais Facteur decisif pour le Problème de la Faim dans le Monde, 1967.
2. * * * Centre d'Etude de l'Azote: Les ressources alimentaires et les besoins en engrais dans le monde, 1965.
3. * * * ONU, Industrie des engrais, New York, 1969.
4. * * * ONU, Manuel des engrais, New York, 1969.
5. * * * În: Bulletin Mensuel Economie et Statistique Agricole, **19**, nr. 2, p. 12.
6. * * * În: Informations Chimie, nr. 43, dec. 1966, p. 12.
7. * * * OCDE, Supply and Demand Prospects for Fertilisers in Developing Countries, 1968.
8. * * * ONU, În: Chem. Industry, Working Paper, nr. 33, 1970, p. 57.
9. * * * INSCIN, Îngrășăminte azotoase, București, 1970.
10. * * * În: Nitrogen, nr. 63, ian/febr. 1970, p. 13.
11. * * * Conjunctura economiei capitaliste, 1969 și 1970. INSCIN.
12. * * * The British Sulphur; Statistical Supplement, 1, 16, 1970.

* Înființat în 1961, AID cumulează funcțiile a două agenții: Administrația pentru Cooperare Internațională (ICA) și Fondul pentru Împrumuturile de Dezvoltare (DIF).

** Format din producătorii japonezi.



I. Peteu

ABSORBȚIA AMONIACULUI ÎN FABRICAȚIA SODEI

La fabricarea sodei, reacția globală este bazată pe schimbul de cationi între carbonatul de calciu (calcar) și clorura de sodiu (sare), după reacția $CaCO_3 + 2NaCl = Na_2CO_3 + CaCl_2$. Reacția nu poate avea însă loc, datorită inerției chimice a celor două substanțe solide.

Pentru activizarea reacției este necesară:

— descompunerea termică a calcarului în cei doi compuși, oxidul de calciu și bioxidul de carbon;
— trecerea sării în soluție, o formă mult mai adecvată reacției;
— activizarea saramurii prin intervenția amoniacului foarte receptiv față de bioxidul de carbon, componentul principal al carbonatului de sodiu (soda).

În cele ce urmează se va examina, procesul de amoniacalizare a saramurii.

Amoniacul se dizolvă foarte bine și foarte ușor atît în apă, cît și în saramură. La presiunea atmosferică de 760 mm. Hg și la o temperatură de 10°C, un litru de apă poate dizolva 900 l amoniac gaz sau circa 680 g amoniac; la 32°C, circa 500 l sau 380 g amoniac; la 60°C, circa 220 l sau 168 g amoniac.

Solubilitatea amoniacului crește o dată cu creșterea presiunii, iar variația acestei creșteri este dată în figura 1.

La dizolvarea amoniacului în apă sau în saramură, volumul soluției crește. La dizolvarea a 80 g amoniac la un litru, volumul crește cu 12%. În cazul cînd aceeași cantitate de amoniac — care corespunde la circa 100 DN/20 — se dizolvă în saramură, volumul crește cu circa 15% față de volumul saramurii inițiale.

Prin dizolvarea amoniacului în saramură, solubilitatea clorurii de sodiu scade pe măsura creșterii concentrației de amoniac. În figura 2 și în tabela 1 este dată variația concentrației în clorură de sodiu

Tabela 1

SOLUȚII SATURATE CONCOMITENT CU NaCl și NH_3

Greutatea specifică la 20°C	Titrul, DN/20		Solubilitate, g/l		Solubilitate, %	
	NH_3	Cl	NH_3	NaCl	NH_3	NaCl
1,196	4,52	107,41	3,84	313,93	0,32	26,25
1,192	9,05	106,61	7,69	311,62	0,64	26,14
1,189	13,16	105,49	11,18	308,37	0,94	25,93
1,185	17,48	104,81	14,86	306,32	1,25	25,85
1,182	21,79	103,81	18,52	303,45	1,57	25,67
1,178	27,32	102,60	23,22	299,90	1,97	25,46
1,175	30,43	101,80	25,87	297,52	2,20	25,32
1,173	34,95	100,60	29,71	296,40	2,53	25,27
1,168	41,06	100,20	34,90	292,90	2,92	25,08
1,166	43,79	99,70	37,22	291,48	3,19	25,00
1,164	48,83	98,70	41,50	288,50	3,57	24,79
1,160	52,68	97,80	44,74	285,86	3,86	24,64
1,157	56,33	97,59	47,88	284,96	4,13	24,53
1,152	61,27	96,19	52,08	281,15	4,52	24,41
1,150	64,98	95,99	55,23	280,56	4,80	24,20
1,148	68,49	94,80	59,07	277,10	5,15	24,14
1,146	75,25	94,19	63,96	275,30	5,58	24,02
1,142	78,95	93,59	67,11	273,55	5,88	23,95
1,139	83,06	92,58	70,60	270,60	6,20	23,76
1,136	87,17	91,98	74,09	268,87	6,52	23,67
1,134	91,70	91,38	77,44	267,10	6,82	23,56
1,133	93,29	90,94	79,30	265,88	7,00	23,46
1,132	96,63	90,60	82,14	264,82	7,26	23,40
1,129	100,76	89,93	85,64	262,86	7,59	23,28

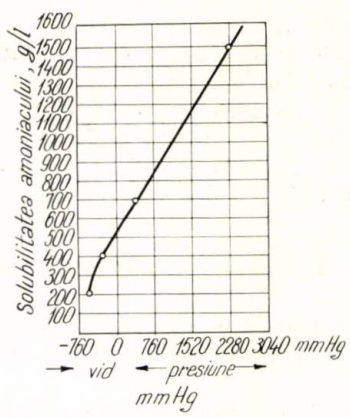


Fig. 1. Solubilitatea amoniacului în apă la temperatura de 20°C și la diferite presiuni.

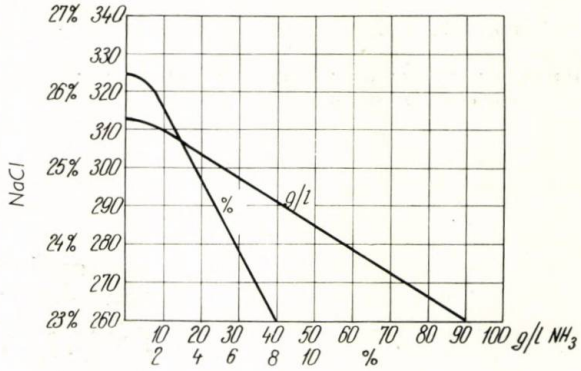


Fig. 2. Variația concentrației în clorură de sodiu în funcție de concentrația în amoniac.

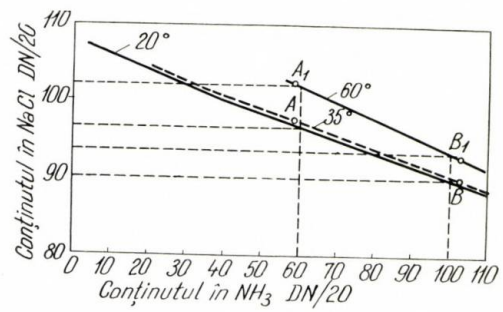


Fig. 3. Solubilitatea clorurii de sodiu în soluțiile de amoniac în apă, la temperaturile de 20, 35 și 60°C.

în funcție de concentrația în amoniac. O depășire a limitelor concentrației în amoniac, indicată în tabelă, provoacă deplasarea echilibrului spre eliminarea clorurii de sodiu.

În figura 3 este dată relația dintre solubilitatea amoniacului și cea a clorurii de sodiu în funcție de temperatură. Din diagramă se vede că la un conținut de amoniac de 60 DN/20 și la o temperatură de 20°C (punctul A), în soluție pot să se afle 96,5 DN/20 clorură de sodiu, iar la un conținut de amoniac de 100 DN/20 și la aceeași temperatură (punctul B), numai 90 DN/20 clorură de sodiu.

La temperatura de 60°C, solubilitatea clorurii de sodiu crește și, în consecință, concentrația ei într-o soluție care conține 60 DN/20 amoniac (punctul A) este de 101,75 DN/20, iar într-o soluție care conține 100 DN/20 amoniac (punctul B_1), de 93,1 DN/20.

La fabricarea sodei — pentru saturarea saramurii cu amoniac — se întrebuințează gazul amoniacal care vine de la instalația de distilare și care, alături de amoniac, conține bioxid de carbon și vapori de apă. Cantitatea de vapori de apă depinde de temperatura gazului și poate fi micșorată prin răcire. Vaporii de apă nu pot fi, însă, eliminați complet, din cauză că gazul nu poate fi răcit la o temperatură sub 55°C, temperatură sub care cristalizează combinațiile dintre amoniac și bioxid de carbon.

Echilibrul sistemului NH_3—CO_2—H_2O arată posibilitatea existenței unor compuși stabili și în stare solidă la presiune atmosferică și la temperaturile arătate în continuare: carbonat de amoniu $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ — solid sub 58°C; bicarbonat de amoniu NH_4HCO_3 — solid sub 60°C; carbamat de amoniu $NH_4O \cdot CO \cdot NH_2$ — solid sub 60°C; precum și sărurile complexe

$$NH_4HCO_3 \cdot NH_4O \cdot CO \cdot NH_2 \text{ și } 2NH_4HCO_3 \cdot (NH_4)_2 CO_3 \cdot H_2O.$$

Mai trebuie arătat că temperatura la care încep să cristalizeze sărurile din gazele amoniacale variază în funcție de concentrația în bioxid de carbon și amoniac a gazelor.

Din interpretarea critică a rezultatelor analitice obținute în cinci uzine de sodă, redate în tabela 2, se desprinde faptul că prin amoniacalizare se obține o creștere medie a volumului saramurii cu circa 15,5%, pe de o parte, datorită absorbției amoniacului și a bioxidului de carbon, iar pe de altă parte datorită condensării vaporilor de apă.

Uzina	1	2	3	4	5	Media
Creșterea volumetrică, m^3/t	0,760	0,880	0,710	0,810	0,820	0,796
%	15,1	15,8	13,8	16,1	16,4	15,5

La această creștere volumetrică, cei trei factori determinanți contribuie în proporție medie, astfel: amoniacul — cu 45,7% (7,1%); $(NH_4)_2CO_3$ — cu 36,1% (5,6%); vaporii de apă — cu 18,2% (2,8%), (tabela 3).

De exemplu, în cazul uzinei 1 se constată că creșterea volumetrică de 15,1% se datorește: 2,9% condensării vaporilor de apă; 6,8% absorbției amoniacului și 5,4% absorbției și combinării bioxidului de carbon cu amoniacul sub formă de $(NH_4)_2CO_3$ (tabela 3).

În cazul în care temperatura gazelor amoniacale care vin de la distilare depășește 55°C, cantitatea de vapori de apă antrenați și apoi condensați în saturator crește peste cantitatea calculată, diluția este mai mare, iar volumul saramurii crește proporțional cu această diluție.

Din punctul de vedere al volumelor de gaze ce se vehiculează situația se prezintă ca în tabela 4. Pentru o tonă de sodă — între distilare și saturator — se transportă circa 2 000 m^3 gaze, în care apa ocupă 20% din volum, amoniacul 66%, iar bioxidul de carbon 14%.

Ca urmare a acestei proporționalități, presiunea parțială medie a vaporilor de apă este de 86 mm Hg, iar a amoniacului, a bioxidului de carbon și a aerului este de 354 mm Hg (cantitatea de aer fiind foarte mică, influența lui poate fi neglijată).

În cazul uzinei 3, se observă că la o creștere minoră a presiunii parțiale a vaporilor de apă, 98,3 mm Hg față de media de 86 mm Hg, presiunea parțială a amoniacului și a bioxidului de carbon este de 535 mm Hg, față de 354 mm Hg mediu.

Din tabela 4 se mai observă că în totalul cantității de gaz vehiculat — în condiții normale de presiune și temperatură — bioxidul de carbon și amoniacul ocupă aproape același volum, circa 126, respectiv 580 m^3; variabila o constituie volumul de vapori de apă care este puternic influențat de presiunea de lucru: 231,5 Nm^3 în cazul presiunii de 334 mm Hg și 126,9 Nm^3 în cazul presiunii de 634 mm Hg, scăzînd o dată cu creșterea acesteia. De altfel, presiunea de lucru condiționează volumul total de gaze vehiculate, care, de asemenea, scade o dată cu creșterea presiunii. Aceasta duce la concluzia logică, de altfel, că trebuie să se lucreze la o presiune ridicată. În felul acesta scade cantitatea de apă vehiculată, iar saramura nu se diluează prea mult prin condensarea vaporilor de apă. Raportul dintre presiunile parțiale ale vaporilor de amoniac și bioxid de carbon în gaze, care în mod normal are o valoare de circa 4,6 ,în cazul uzinei 3 — care lucrează la presiune mărită — este de 5,4.

Tabela 2

PARAMETRII FUNCȚIONALI AI UNOR INSTALAȚII DE ABSORBȚIE

Uzina	1	2	3	4	5	Media
Intrare în AB						
Cl DN/20	102,7	99,5	102,4	101,5	103,4	101,9
CO_2	3,7	3,0	3,7	1,9	2,0	2,9
NH_4 total	16,2	12,3	10,6	11,9	12,8	12,8
Volum lichid, m^3/t	5,02	5,58	5,13	5,04	4,99	5,15
Gaze temperatura, °C	52,0	51,5	55,3	50,7	54,0	52,7
Presiunea, mm Hg	379	334	634	413	442	440
Ieșire din AB						
Cl DN/20	89,2	86,0	89,9	87,4	89,1	88,3
CO_2	39,4	39,9	36,2	44,0	42,3	40,4
NH_4 total	98,6	94,4	99,5	103,0	102,6	99,6
Volum lichid, m^3/t	5,78	6,46	5,84	5,85	5,81	5,95

Tabela 3

CREȘTEREA VOLUMETRICĂ A SARAMURII PRIN ABSORBȚIA $NH_3 - CO_2 - H_2O$ pe tona de sodă
(cu referire la tabela 2)

Uzina	1			2			3			4			5			Media		
	m^3/t	%	%	m^3/t	%	%	m^3/t	%	%	m^3/t	%	%	m^3/t	%	%	m^3/t	%	%
Amoniac	0,338	44,5	6,8	0,363	41,3	6,6	0,405	57,0	7,9	0,357	44,1	7,1	0,359	43,8	7,2	0,364	45,7	7,1
$(NH_4)_2CO_3$	0,274	36,0	5,4	0,331	37,6	5,9	0,203	28,6	3,9	0,316	39,0	6,3	0,309	37,7	6,2	0,287	36,1	5,6
Vapori de apă	0,148	19,5	2,9	0,186	21,1	3,3	0,102	14,4	2,0	0,137	16,9	2,7	0,152	18,5	3,0	0,145	18,2	2,8
Total:	0,760		15,1	0,880		15,8	0,710		13,8	0,810		16,1	0,820		16,4	0,796		15,5

Tabela 4

VOLUME DE GAZE VEHICULATE ȘI PRESIUNI ÎN SISTEMUL DE ABSORBȚIE A AMONIACULUI (la tona de sodă)

Uzina	1		2		3		4		5		Media	
	În condiții normale 760 mm Hg, O°C											
	m^3	%	m^3	%	m^3	%	m^3	%	m^3	%	m^3	%
CO_2	116,7	13,9	135,0	14,0	107,6	13,2	138,7	15,2	131,9	14,5	126,0	14,2
NH_3	540,5	64,2	597,1	62,0	582,3	71,3	600,1	66,0	588,8	64,7	581,7	65,5
H_2O	184,2	21,9	231,5	24,0	126,9	15,5	170,5	18,8	189,2	20,8	180,5	20,3
Total:	841,4		963,6		816,8		909,3		909,9		888,2	
În condiții de lucru m^3												
Total:	2008,6		2606,2		1177,5		1984,0		1864,7		1929	
Raport volumetric NH_3/CO_2		4,61	4,43		5,4		4,34		4,45		4,6	
Presiuni parțiale, mm Hg												
CO_2	52,7		46,7		83,7		62,8		64,3		62,1	
NH_3	243,3		207,1		452,0		272,6		286,6		292,3	
H_2O	83,0		80,2		98,3		77,6		92,1		86,2	
Total:	379,0		334		634		413		443		440,6	

Sub influența cantităților de CO_2 și NH_3 preexistente în saramura ce alimentează saturatorul, soluția ajunge la următoarele conținuturi (g/l):

Uzina	1	2	3	4	5	Media
NH_3	84,0	80,4	84,7	87,7	87,4	84,8
CO_2	43,3	43,9	39,8	48,4	46,5	44,4

Deoarece saramura amoniacală conține acum în medie 99,6 DN/20 amoniac (84,8 g/l) și 40,4 DN/20 bioxid de carbon (44,4 g/l) raportul între presiunile parțiale ale vaporilor de amoniac și ale vaporilor de bioxid de carbon se schimbă, ajungînd la o valoare de 84,8/17, respectiv 44,4/44 = 4,98/1 circa 5/1.

Uzina	1	2	3	4	5	Media
NH_3	4,94	4,72	4,98	5,15	5,14	4,98
CO_2	0,98	0,99	0,90	1,10	1,05	1,0
Raport	5,04/1	4,77/1	5,53/1	4,68/1	4,90/1	4,98/1

În general, valoarea medie este prea mică pentru a asigura condiții pentru o bună desfășurare a procesului tehnologic.

În industria sodei, absorbția amoniacului în saramură are loc atît în aparate în care circulația gaze-saramură este în același sens, cît și în aparate în care circulația este în contracurent. Cînd saturatorul este în contracurent, în partea de jos a aparatului se absorb 46—50% din întreaga cantitate de amoniac, iar în partea de sus 50—52%, bioxidul de carbon se absoarbe 50—54% în partea de jos și 38—42% în partea de sus (tabela 5).

Este cunoscut faptul că prezența bioxidului de carbon alături de amoniacul gazos modifică caracteristicile procesului fizic de absorbție a amoniacului.

Luat în parte, amoniacul se dizolvă ușor chiar la o presiune parțială neînsemnată; bioxidul de carbon se dizolvă mai greu.

Pe măsura absorbției amoniacului de către saramură, se mărește presiunea lui de vapori deasupra soluției. La o anumită concentrație și temperatură a soluției, presiunea vaporilor de amoniac deasupra ei devine egală cu presiunea parțială a amoniacului în gazul admis la absorbție. În această situație, cantitatea de amoniac absorbit de soluție în unitatea de timp devine egală cu cantitatea de amoniac ce se separă din soluție — a intervenit starea de echilibru dinamic — și procesul de absorbție încetează.

O dată cu apariția bioxidului de carbon, și apoi datorită creșterii conținutului de bioxid de carbon în soluție, presiunea amoniacului deasupra acestei soluții scade și, în consecință, se mărește viteza de absorbție a amoniacului și, de asemenea, concentrația lui de echilibru în soluție.

Viteza de absorbție este cu atît mai mare, cu cît presiunea parțială a amoniacului și a bioxidului de carbon în gazul admis la absorbție este mai mare și cu cît presiunea vaporilor deasupra soluției este mai mică.

Diferența între presiunea parțială a gazului și presiunea vaporilor lui deasupra soluției determină viteza de absorbție a gazului. Pentru conducerea corectă a procesului de absorbție la fabricarea sodei, trebuie să se cunoască presiunea vaporilor de amoniac și de bioxid de carbon deasupra soluției la diferite temperaturi și concentrații.

În lipsa bioxidului de carbon, presiunea amoniacului deasupra unei soluții care conține 110 DN/20 amoniac este de 650 mm Hg la 65°C. La un conținut de 51 DN/20 bioxid de carbon în soluție, presiunea amoniacului scade pînă la 421 mm Hg, iar la 80 DN/20 este de numai 285 mm Hg.

Saramura saturată cu amoniac, la ieșirea din saturator conține de obicei 100 DN/20 amoniac și 35 DN/20 bioxid de carbon. În acest caz, presiunea vaporilor de amoniac deasupra soluției este de 420 mm Hg la 65°C.

Gazul admis la absorbție conține 65% vol. amoniac. Presiunea parțială a amoniacului în el este de 455 mm Hg din presiunea totală de 700 mm Hg. În aceste condiții, soluția este aproape de starea de echilibru, și continuarea absorbției este posibilă numai la o scădere a temperaturii saramurii.

În figura 4 este arătată relația dintre presiunea vaporilor de amoniac și de bioxid de carbon deasupra soluției care conține 100 DN/20 amoniac și 85 DN/20 clorură de sodiu, temperatura și conținutul în bioxid de carbon în soluție. Acești factori exercită o influență considerabilă în desfășurarea procesului de absorbție.

Tabela 5

ABSORBȚIA GAZELOR AMONIACALE ÎN SATURATOR

Compoziția gazelor	Pompat, kg	Absorber II			Absorber I	evacuat, kg
		compartimentul			kg	
		1	2	3		
NH_3	451	18	38	156	236	3
CO_2	273	12	38	92	106	25
H_2O	146	83	31	16	16	—
Aer	11	—	—	—	—	11
Total:	881	113	107	264	358	39
		484 kg = 55,0%			40,6%	4,4%

Procesul de absorbție a amoniacului în saramură se face cu dezvoltarea unei mari cantități de căldură, iar pentru menținerea amoniacului în soluție este necesară o răcire puternică. Îndepărtarea unei mari cantități de căldură, dezvoltată în unitatea de timp, ridică probleme, mai ales dacă se ține seama că, oricît de completă ar fi epurarea saramurii, tot mai rămîn săruri de calciu și de magneziu care se depun pe țevile de răcire, încrustîndu-le și reducînd transferul de căldură. În continuare, se prezintă cantitatea de căldură ce trebuie eliminată în timpul operației de saturare a saramurii, cînd se absorb 1000 kg amoniac și se obțin 12,1 m³ saramură amoniacală, și instalația funcționează în limita parametrilor uzuali, 95 DN/20 amoniac (80,9 g/l), 44,6 DN/20 bioxid de carbon (49,1 g/l); cantitatea de apă ce însoțește cele 1 000 kg amoniac este de 324 kg; căldura specifică a saramurii amoniacale este de 0,808 kcal/kg°C, iar greutatea specifică de 1,175. Temperatura gazelor la intrarea în saturator este de 55°C.

a) căldura de dizolvare a amoniacului (1000/17) × 8 430 = 496 000 kcal; — 8 430 fiind căldura de dizolvare a amoniacului gazos, kcal/kg mol;

b) căldura de dizolvare a bioxidului de carbon (1 000/80,9) × 49,1 × (5 880/44) = 81 100 kcal; — 5 880 fiind căldură de dizolvare a bioxidului de carbon gaz, kcal/kg mol;

c) căldura de neutralizare a amoniacului cu bioxid de carbon după reacția:

$$2\ NH_4OH + CO_2 = (NH_4)_2CO_3 + H_2O - 16\,850$$
soluție

este de:

$$(1\,000/80{,}9) \times (49{,}1/44) \times 16\,850 = 232\,400 \text{ kcal};$$

d) căldura de condensare a celor 324 kg vapori la 55°C este:

$$324 \times 564 = 182\,700 \text{ kcal}$$

Cantitatea totală de căldură dezvoltată în timpul procesului de saturare cu amoniac a saramurii însumează 992 200 kcal ceea ce este suficient pentru a ridica temperatura saramurii cu:

$$\frac{992\,200}{12{,}1 \times 1000 \times 1{,}175 \times 0{,}81} = 86{,}2°C.$$

Admițînd că saramura ce se supune saturării cu amoniac are o temperatură de 25°C, căldura care se dezvoltă ar putea ridica temperatura saramurii amoniacale la 86 + 25 = 111°C, dacă în timpul amoniacalizării nu se face răcirea cu apă.

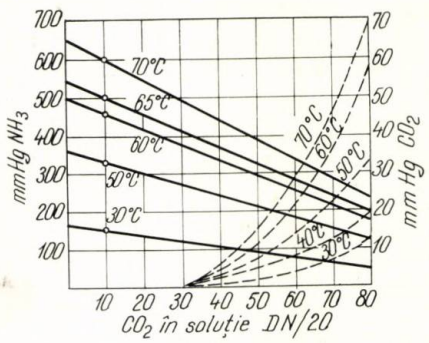


Fig. 4. Influența temperaturii și concentrației bioxidului de carbon în saramura amoniacală asupra presiunii vaporilor de NH_3 și CO_2 deasupra soluției (soluția conține 85 DN/20 NaCl și 100 DN/20 NH_3).

La această temperatură, saramura va începe să fiarbă, iar amoniacul va distila și va trece în spălătorul de gaze de la absorber.

★

Din cele descrise se desprind următoarele:

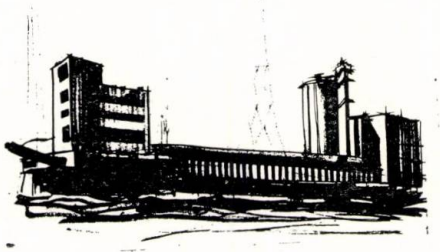
— Funcționarea normală a instalației de absorbție a amoniacului în saramură depinde de funcționarea ritmică și conformă a celorlalte instalații organic legate de instalația de absorbție.
— Saramura ce se introduce la absorbție trebuie să aibă un titru în clor de minimum 106 DN/20.
— Saramura amoniacală ce se obține după saturarea cu amoniac trebuie să aibă titrul direct de 98—102 DN/20, conținutul în bioxid de carbon 35—37 DN/20, un conținut în ioni Cl— de 88-90 DN/20 și o temperatură de maximum 32°C.
— Temperatura gazelor ce vin de la distilare trebuie să nu depășească 58°C.

Raportul între NH_3/Cl trebuie să fie menținut între limitele 1,08 și 1,13.

Aceste cifre asigură condițiile optime pentru desfășurarea procesului de fabricație și realizarea unui randament de transformare a sodiului de 75%, cu toate că, teoretic, saramura este incomplet saturată cu clorură de sodiu la concentrația corespunzătoare de amoniac.

Bibliografie

1. Peteu, I. și Dumitriu, N. Tehnologia sodei și a produselor sodice. Ed. didactică și pedagogică, București, 1960.
2. Peteu, I. și Dumitriu, N. Manufactura of Soda. Ed. didactică și pedagogică, București, 1967.
3. Te-Pan-Go. Proizvodstvo Sodîi Goshimizdat, Leningrad, 1948.
4. Cerssov, V. F. Proizvodstvo Kalitinirovannoi sodii Goshimizdat, Moskova, — 1956.
5. Zelikin, M. B., și colab. Proizvodstvo kalitinirovannoi sodii, Goshimizdat, Moskova, 1959.



L. Blum-Lazăr și D. Geană

OBȚINEREA DEPUNERILOR METALICE PE SUPORT DIN MATERIAL PLASTIC

Metalizarea materialelor plastice oferă posibilitatea de a se combina proprietățile materialelor plastice sintetice cu cele ale metalelor, în special greutatea specifică redusă, caracteristică materialelor plastice, cu proprietățile conductoare ale suprafeței metalice. Materialul obținut prezintă și o rezistență la coroziune mai ridicată, datorită absenței cuplurilor electrice dintre pelicula metalică și materialul-suport. De aceea, aceste acoperiri metalice pe materiale neconducătoare au găsit nenumărate aplicații în diferite domenii, ca: electronică, optică, construcții de mașini, protecție anticorosivă.

Alături de acoperirile metalice subțiri (filme de metalizare) și de galvanoplastie, acoperirile de tip galvanic, prin care se urmărește realizarea unui strat metalic aderent asemănător depunerilor galvanice, constituie direcția în care s-au îndreptat, în mare măsură, cercetările recente [1—30].

Pentru obținerea acestor acoperiri metalice, etapele principale ale procesului sînt:

— formarea unui film subțire metalic pe suprafața neconducătoare (metalizarea suportului neconducător), în scopul creării conductibilității electrice necesare depunerilor galvanice ulterioare;

— îngroșarea acestui film pe cale galvanică;

— depunerea stratului final, de asemenea, pe cale galvanică.

Prima etapă, de metalizare a suportului neconducător, se poate realiza prin mai multe procedee:

Cu ajutorul lacurilor conducătoare sau prin grafitare, fără a se asigura o aderență satisfăcătoare a depunerii galvanice ulterioare pe materialul-suport.

Prin evaporare în vid, obținîndu-se filme neaderente, cu o conductibilitate redusă și neuniforme pe obiectele profilate.

Prin descompunere termică, cu formarea unor pelicule metalice pure, neporoase, aplicabile formelor profilate. Compușii utilizați însă sînt instabili, sînt toxici și inflamabili, ceea ce a frînat dezvoltarea acestei metode.

Prin reducerea chimică în soluție, procedeu mult utilizat, deoarece se obțin depuneri omogene, compacte, bune conducătoare și aderente la suport, aplicabile satisfăcător și obiectelor profilate și fără a necesita instalații speciale, ca procedeele prin evaporare în vid sau descompunere termică.

Un număr limitat de metale pot fi reduse la stare metalică din soluțiile sărurilor lor, și anume: Au, Ag, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Sb, As, Pd. Majoritatea procedeelor aplică un film de argint obținut prin reducere chimică, dar inconvenientul constă în faptul că reacția de reducere se produce rapid, nu poate fi controlată, ceea ce face ca soluția să nu poată fi folosită decît o singură dată. Este preferabil să se metalizeze suportul neconducător cu un film de cupru obținut prin reducere chimică, deoarece, pe lîngă faptul că metalul este mai economic, reacția de reducere poate fi controlată, întrucît se desfășoară mai lent, numai pe suprafața activată, ceea ce face ca soluția, în anumite condiții, să se mențină stabilă mai multe zile.

Procesul de metalizare prin reducere chimică cuprinde o serie de tratamente pregătitoare ale materialului neconducător, considerate deosebit de importante, deoarece determină aderența stratului metalic [3, 16].

Etapele procesului de metalizare cu un strat de cupru obținut prin reducere chimică sînt:

Curățarea suprafeței de impurități, grăsimi, prin spălarea suprafeței cu soluții apoase detergente, și mai puțin cu solvenți organici, care ar ataca suprafața materialului plastic.

Asperizarea suprafeței, operație prin care se creează centri de ancorare mecanică a stratului metalic pe suportul neconducător și care se efectuează cu ajutorul materialelor abrazive, după care urmează un atac chimic cu diferite soluții, în funcție de natura materialului-suport.

O excepție prezintă materialele plastice de tip ABS (acrilonitril-butadienă-stiren), care se pot acoperi cu un strat metalic aderent, fără să necesite o pretratare mecanică cu abrazivi, iar tratamentul chimic aplicat mărește luciul suprafeței, în comparație cu suprafețele prelucrate cu abrazivi, astfel încît nu mai sînt necesare depuneri foarte groase, pentru a se asigura o bună nivelare [9, 10, 19—23, 28, 30].

Sensibilizarea suprafeței, care asigură o mai bună aderență și uniformitate a filmului metalic depus ulterior și o micșorare a duratei de formare a peliculei metalice. Se utilizează, de obicei, soluții acide de $SnCl_2$. Se consideră că acțiunea sensibilizatorului se manifestă prin adsorbția ionilor stanoși pe suprafața materialului plastic care acționează în continuare ca agenți reducători.

Activarea suprafeței este o operație necesară în cazul metalizării cu un strat de cupru sau nichel, dar poate fi eliminată la depunerile de argint.

Rolul activării este de a forma pe suprafața materialului plastic germeni de metal nobil, care constituie nuclee active cu acțiune catalizatoare pentru metalizarea care urmează. Pentru activare se folosesc soluții ale sărurilor de Pd, Au, Ag sau Pt.

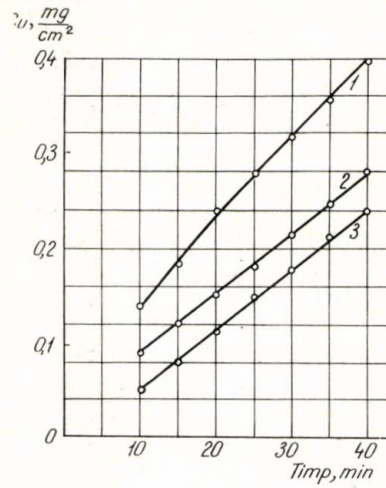


Fig. 1. Variația cantității de cupru depusă, în funcție de timpul de expunere a materialului plastic:
1 — polistiren — cu atac mecanic; *2* — policlorură de vinil — cu atac mecanic; *3* — polistiren, policlorură de vinil — fără atac mecanic.

Se consideră că la activarea cu $PdCl_2$ au loc reacțiile:

$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\ e$$
$$Pd^{2+} + 2\ e \rightarrow Pd$$
$$Sn^{2+} + Pd^{2+} \rightarrow S_n^{4+} + Pd$$

La argintare, acțiunea de activare este efectuată chiar de soluția de $AgNO_3$ utilizată la metalizare.

Metalizarea cu un strat de cupru, prin reducere chimică, se obține din soluții de sulfat de cupru cu diferiți agenți reducători, de exemplu aldehidă formică.

Procesul de metalizare se desfășoară conform reacțiilor:

$Cu^{2+} + 2\ e \rightarrow Cu$ (reacția de reducere)

$2CH_2O + 4\ OH^- \rightarrow 2HCOO^- + 2H_2O + H_2 + 2\ e$ (reacția de oxidare)

Partea experimentală

În lucrare se urmăresc mecanismul procesului de cuprare chimică pe suport de polistiren și policlorură de vinil și obținerea unei depuneri galvanice finale de nichel.

Tratamentele preliminare aplicate materialelor plastice au fost următoarele:

— Atacul mecanic efectuat cu hîrtie abrazivă.

— Atacul chimic prin tratare cu o soluție de compoziție:

$K_2Cr_2O_7$	15 g
H_2SO_4 ($d = 1,83$)	100 ml
H_2O	50 ml

— Tratamentul de sensibilizare cu o soluție:

$SnCl_2$	10 g/l
HCl ($d = 1,19$)	40 ml

— Tratamentul de activare cu o soluție amoniacală de $AgNO_3$ — 2 g/l.

Pentru cuprarea chimică s-a folosit o soluție formată din:

$CuSO_45H_2O$	10 g/l
Sare Seignette	60 g/l
NaOH	10 g/l

care a fost redusă cu o soluție de CH_2O (40%) — 20 ml/l.

Temperatura de lucru a fost de 20 ± 1°C, sub agitare.

Raportul între suprafața de acoperit și volumul soluției a fost sub 2,5 dm^2/l.

Pentru a se studia cinetica reacției de reducere a cuprului, s-au urmărit:

a) influența timpului de expunere a materialului plastic asupra cantității de cupru depuse;

b) influența concentrației soluției de cuprare asupra cantității de cupru depuse;

c) influența concentrației soluției de cuprare asupra curbelor de polarizare;

d) influența diferitelor adaosuri asupra polarizației procesului.

a. Folosind soluția de cuprare menționată, care conține $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 10 g/l, s-a urmărit cantitatea de cupru depusă într-un interval de timp de 10—40 min pe suport de polistiren și PVC. Se observă o creștere liniară a grosimii depunerii în timp (fig. 1) pentru ambele materiale.

Viteza de depunere este aceeași pe aceste materiale cu suprafața neatacată mecanic, dar este mai ridicată în cazul unui atac mecanic preliminar aplicat suprafeței, cînd se constată, totodată, o creștere mai pronunțată pe polistiren, comparativ cu PVC. Este probabil că prin tratarea mecanică se realizează o suprafață reală mai mare, ceea ce creează, în timpul tratamentelor de sensibilizare — activare, posibilitatea formării unui număr mai mare de centri activi, care asigură o viteză de depunere mai ridicată.

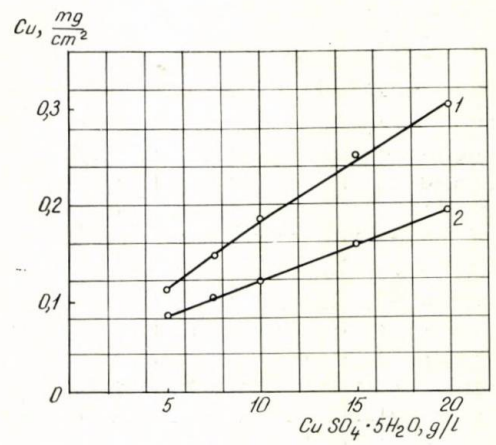


Fig. 2. Variația cantității de cupru depusă, în funcție de concentrația soluției:
1 — polistiren — cu atac mecanic; *2* — policlorură de vinil cu atac mecanic.

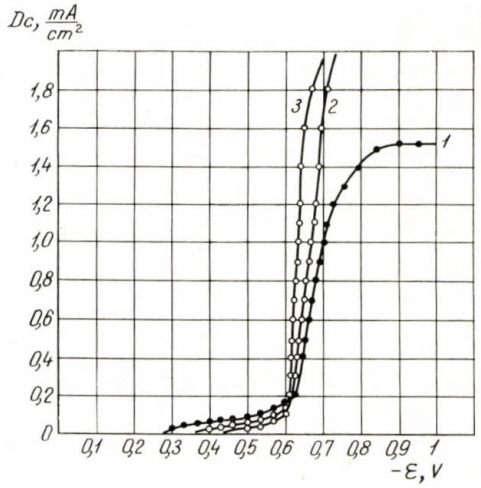


Fig. 3. Influenţa concentraţiei sării de cupru asupra polarizaţiei catodice:
1 – $CuSO_4.5H_2O$ 5 g/l; *2* – $CuSO_4.5H_2O$ 10 g/l; *3* – $CuSO_4.5H_2O$ 20 g/l.

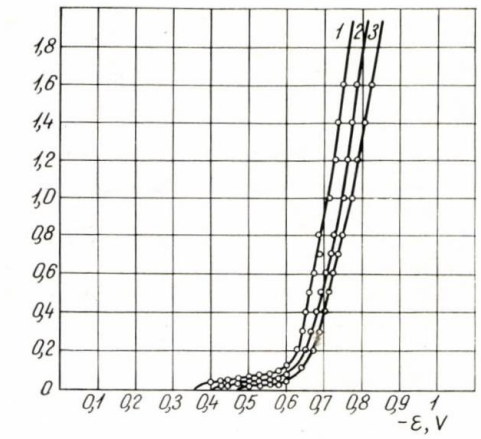


Fig. 4. Influenţa sării de sodiu a acidului EDTA asupra polarizării catodice:
1 – EDTA 0,2 g/l; *2* – EDTA 0,5 g/l; *3* – EDTA 0,8 g/l.

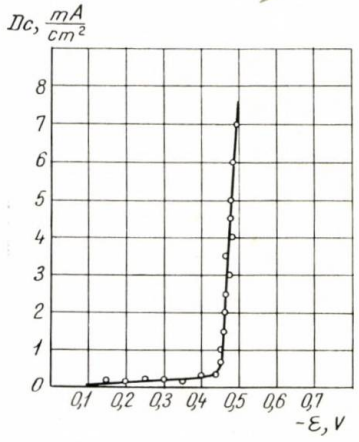


Fig. 5. Curba de polarizare catodică în electrolit de nichelare.

b. S-a determinat cantitatea de cupru depusă în timp de 15 min din soluţii cu concentraţii cuprinse între 5 şi 20 g/l $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Se constată o creştere liniară a cantităţii de cupru depusă, cu mărirea concentraţiei soluţiei (fig. 2); viteza de depunere este şi în acest caz mai ridicată pe polistiren, comparativ cu PVC.

c. Reacţiile de oxidoreducere se pot efectua pe cale chimică sau pe cale electrochimică.

În primul caz, reducătorul din sistemul *1*:

$$Ox_1 + e \rightleftarrows Red_1 \qquad [\varepsilon_1]$$

cedează electronii direct oxidantului din sistemul 2:

$$Ox_2 + e \rightleftarrows Red_2 \qquad [\varepsilon_2 > \varepsilon_1]$$

În al doilea caz, reducătorul *1* cedează electronii unui conducător, care, la rîndul său, îi cedează oxidantului *2*. Diferenţa $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ permite să se prevadă modul de desfăşurare a reacţiilor, iar cu ajutorul curbelor de polarizare se poate urmări viteza lor.

În procesul pe care îl studiem [$Red_1 = CH_2O$; $Ox_2 = Cu^{2+}$] reacţiile sînt:

$$2\ CH_2O + 4\ OH^- \rightarrow 2\ HCOO^- + 2\ H_2O + H_2 + 2\ e$$
$$\text{cu } \varepsilon_1^0 = -1{,}14\ \text{V}$$

şi:

$$Cu^{2+} + 2\ e \rightarrow Cu \quad \text{cu } \varepsilon_2^0 = 0{,}34\ \text{V}$$

În acest proces, reacţia totală de oxidoreducere pe cale chimică este lentă, deoarece nu are loc în masa soluţiei. Este probabil că reacţia se desfăşoară pe cale electrochimică la suprafaţa activată (acoperită cu un strat fin de argint). Se poate considera, deci, că pe suprafaţa corpului conducător (acoperit cu argint şi în continuare cu cupru) reacţia de oxidoreducere este catalizată, viteza ei devenind mult mai mare decît pe cale chimică.

De aceea s-a urmărit influenţa concentraţiei soluţiei de cuprare asupra desfăşurării procesului cu ajutorul curbelor de polarizare.

Din deplasarea curbelor de polarizare (fig. 3) se observă influenţa concentraţiei ionilor de cupru, în sensul unei depolarizări cu creşterea concentraţiei. Aceste rezultate sînt în concordanţă cu cele obţinute la determinarea cantităţii de cupru depuse pe unitatea de suprafaţă, în acelaşi interval de timp, în funcţie de concentraţia soluţiei (fig. 2).

d. S-a urmărit influenţa adaosului de sare de sodiu a acidului EDTA (etilendiaminotetraacetic) asupra polarizării procesului.

Din curbele de polarizare trasate pentru soluţii de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 10 g/l cu adaosuri de EDTA cuprinse între 0,2 şi 0,8 g/l, se constată o creştere a polarizării reacţiei de reducere a cuprului cu mărirea conţinutului de adaos (fig. 4), ceea ce este în deplină concordanţă cu folosirea acestui adaos de către diferiţi cercetători, ca un stabilizator al soluţiei de cuprare [3, 9].

Acţiunea de stabilizare se manifestă, deci, prin încetinirea reacţiei de reducere.

În vederea protejării filmului subţire de cupru obţinut prin reducere chimică, suportul material plastic metalizat a fost introdus într-o baie de cuprare preliminară cu compoziţia:

$CuSO_4$	60 g/l.
H_2SO_4 (98%)	2,5 g/l.

la temperatura de 20—25°C; pH = 1,8—3,4; densitate de curent = 0,5 A/dm²; timp de 30 min și apoi într-o baie obișnuită de cuprare, după care s-a trecut la depunerea stratului final de nichel.

Electrolitul utilizat la nichelare a fost o soluție cu compoziția:

$NiSO_4 7H_2O$	240 g/l
$NiCl_2 6H_2O$	45 g/l
H_3BO_3	30 g/l

pH = 2,5—3; temperatura 50°C; densitatea de curent = 2—5 A/dm².

S-au obținut depuneri de nichel aderente cu un randament de 93—94%, comparabile cu cele obținute pe suport de cupru, în aceleași condiții.

Din același electrolit s-au trasat curbe de polarizare catodică, folosind un electrod de cupru și, în paralel, electrozi de polistiren și PVC metalizați. Valorile obținute sînt aceleași în toate cazurile, obținîndu-se aceeași curbă de polarizare (fig. 5), de unde rezultă că suportul neconducător acoperit cu un strat de cupru se comportă la fel cu un electrod metalic de cupru.

Concluzii

1. S-a urmărit influența timpului de expunere a materialului plastic și a concentrației soluției asupra cantității de cupru depuse prin reducere chimică, obținîndu-se o creștere a grosimii depunerii, care poate fi considerată liniară. Viteza de depunere este mai ridicată în cazul unui atac mecanic preliminar aplicat suprafeței și, în același timp, mai mare pe polistiren, comparativ cu PVC.

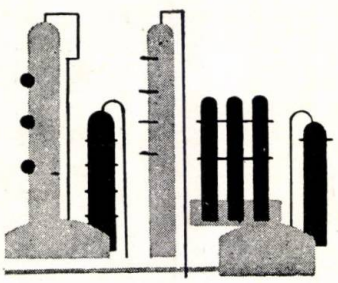
2. Din studierea procesului cu ajutorul curbelor de polarizare se constată o depolarizare a reacției de reducere a cuprului cu creșterea concentrației soluției și o creștere a polarizării cu mărirea conținutului de sare de sodiu a acidului EDTA, în concordanță cu utilizarea acestui adaos ca stabilizator al soluției de cuprare.

Corelarea tuturor rezultatelor permite să se tragă concluzia că mecanismul formării depunerii de cupru pe suport de material plastic este electrochimic.

3. Polarizarea catodică și randamentele de curent ale unei depuneri finale de nichel pe suport de material plastic indică o comportare identică a suportului neconducător acoperit cu un strat de cupru, comparativ cu un electrod de cupru metalic.

Bibliografie

1. Pearlstein, F. În: Metal Finishing, **53**, nr. 8, 1955, p. 59.
2. Uebigan, R. În: Kunststoffe, **49**, nr. 1, 1959, p. 45.
3. Narcus, H., Metallizing of plastics, Reinhold Book Division, New York, 1960.
4. Kramer, O. În: Galvano, **301**, nr. 2, 1962, p. 111.
5. Saubestre, E. B. În: Metal Finishing, **60**, nr. 6, 1962, p. 67.
6. Müller, K. În: Galvanotechnik, **54**, nr. 11, 1963, p. 609.
7. Müller, G. În: Galvanotechnik, **55**, nr. 5, 1964, p. 311.
8. Saubestre, E. B., Durney, L. J. și Washburn, E. B. În: Metal Finishing **62**, nr. 11, 1964, p. 52.
9. Bacquias, G. În: Galvano, **346**, nr. 11, 1965, p. 767.
10. Heymann, K. În: Galvano, **347**, nr. 12, 1965, p. 871.
11. Goldie, W. În: Electroplating Metal Finishing **18**, nr. 12, 1965 p. 414.
12. Müller, G. În: Galvanotechnik, **56**, nr. 7, 1965, p. 390.
13. Riccio, V. În: Galvanotechnica, **16**, nr. 5, 1965, p. 87; C.A. 63, 15050c, 1965.
14. Steinhofer, A. În: Kunststoffe, **55**, 1965, p. 546.
15. Steiger, E. În: Galvanotechn. Oberflächenschutz, **72**, nr. 2, 1966 p. 50; C.A. 65, 1764b, 1966.
16. Mueller, G. În: Galvanisieren von Kunststoffen, Saulgau, Leuze Verlag, 1966.
17. Goldie, W. În: Electroplating Metal Finishing **19**, nr. 1, 1966, p. 3.
18. Goldie, W. În: Electroplating Metal Finishing, **19**, nr. 8, 1966, p. 286.
19. Zahn, E. și Wiebusch, K. În: Kunststoffe, **56**, nr. 11, 1966, p. 773; C.A. 67, 44891d, 1967.
20. Riedel, W. În: Galvanotechnik, **57**, nr. 9, 1966, p. 579; C.A. **66**, 25351r, 1967.
21. Corradi, B. și Stignani, R. În: Galvanotechnica, **17**, nr. 11, 1966, p. 215; C.A. **66**, 101036j, 1967.
22. Heymann, K. În: Galvanotech. Oberflächenschutz, **8**, nr. 4, 1967, p. 86.
23. Innes, W. P. În: Plating **54**, nr. 4, 1967, p. 378; C.A. **67**, 33333x, 1967.
24. Poll, H. G. În: Prod. Finish, **31**, nr. 6, 1967, p. 76; C.A. **66**, 121424u, 1967.
25. Lee, W. T. În: Prod. Finish, **20**, 1967, p. 37; C.A. **66**, 76593d, 1967.
26. Heymann, K., Menz, D. și Riedel, W. În: Galvanotechnik **59**, nr. 8, 1968, p. 652.
27. Steiger, E. În: Galvano, **373**, nr. 2, 1968, p. 103.
28. Ebneth, H. și Klimaschewski, W. În: Galvano, **374**, nr. 3, 1968, p. 167.
29. Blum-Lazăr, L. și Geană, D. Comunicare la sesiunea științifică, Inst. Politehnic — București, noiemb. 1968.
30. Kraus, J. J. În: Galvano, **393**, nr. 10, 1969, p. 723.



G. Galaţchi

DETERMINAREA MICROTEXTURII CATALIZATORILOR SOLIZI

II. Evaluarea datelor de microtextură din izoterma de adsorbţie-desorbţie

1. Adsorbţia fizică pe solide neporoase

Pentru a înţelege modul în care determinările de adsorbţie a vaporilor pe solide poroase pot furniza informaţii asupra microtexturii, este necesar să se prezinte particularităţile fenomenului de adsorbţie fizică pe corpuri solide neporoase.

Adsorbţia fizică este o consecinţă a cîmpului de forţe Van der Waals existent la suprafaţa unui corp solid (adsorbentul), care atrage moleculele gazelor sau vaporilor (adsorbatul).

Numărul n de moli de gaz adsorbiţi de unitatea de masă de solid depinde de presiunea de echilibru p, de temperatura T, de natura gazului, precum şi de proprietăţile texturale ale solidului:

$$n = F(p,\ T,\ \text{gaz},\ \text{solid}) \qquad (1)$$

Pentru o pereche dată adsorbent-adsorbat, menţinută la o temperatură constantă, relaţia (1) dă ecuaţia izotermei de adsorbţie:

$$n = F(p)_{T,\ \text{gaz},\ \text{solid}} \qquad (2)$$

Dacă gazul se găseşte sub temperatura sa critică, atunci el are o comportare de vapori, iar în ecuaţia izotermei este raţional să se utilizeze, în locul presiunii de echilibru p, presiunea relativă $x = \frac{p}{p_s}$; prin p_s s-a notat presiunea de saturaţie a adsorbatului la temperatura izotermei. Deci ecuaţia (2) se poate scrie sub forma:

$$n = F(x)_{T,\ \text{gaz},\ \text{solid}}$$

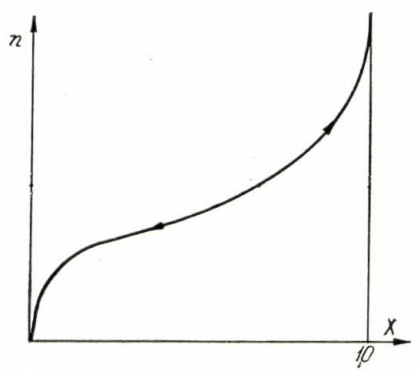


Fig. 1. Izoterma de adsorbţie de tip II.

Tipul de izotermă de adsorbţie cel mai des întîlnit în practica experimentală în cazul solidelor neporoase este cel prezentat în figura 1. Se remarcă forma de S a acestei izoterme, denumită de tip II în clasificarea făcută de Brunauer, Deming, Deming şi Teller (clasificarea BDDT).

Cantitatea de gaz adsorbit creşte cu presiunea relativă x, datorită faptului că moleculele gazului se fixează pe suprafaţa solidului în straturi moleculare suprapuse (multistratul adsorbit). Atunci cînd $x \to 1$, numărul de straturi adsorbite devine foarte mare, iar la $p = p_s$ are loc condensarea adsorbatului.

O importantă caracteristică a fenomenului de adsorbţie în cazul solidelor neporoase este reversibilitatea izotermei, adică regăsirea aceloraşi valori pentru n atunci cînd — după atingerea presiunii de saturaţie — se micşorează gradat presiunea adsorbatului.

Pentru o izotermă de tip II, expresia explicită a funcţiei $F(x)$ a fost dată de Brunauer, Emmett şi Teller, fiind cunoscută sub denumirea de ecuţia BET:

$$n = n_m \cdot \frac{Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]} \qquad (3)$$

În ecuaţia (3) s-a notat cu n_m numărul de moli de adsorbat necesari pentru realizarea monostratului; de asemenea, s-a notat cu C constanta de adsorbţie, mărime care depinde de căldura de adsorbţie în primul strat molecular şi de energia de condensare a adsorbatului.

Ecuaţia BET descrie calitativ forma de S a izotermei de tip II, însă concordanţa cantitativă cu datele experimentale se obţine numai pentru valorile lui x cuprinse aproximativ între 0,05 şi 0,35. Totuşi, acest domeniu de valabilitate al ecuaţiei (3) este suficient pentru a se putea determina, dintr-o izotermă trasată experimental, valoarea lui n_m, care, amplificată cu numărul lui Avogadro şi cu suprafaţa ocupată de o moleculă adsorbită, ne furnizează suprafaţa specifică a solidului studiat. Procedeul pentru obţinerea lui n_m dintr-o izotermă experimentală este cunoscut sub denumirea de metoda BET standard [1].

O atenţie deosebită trebuie acordată problemei determinării grosimii multistratului adsorbit. Dacă se observă că raportul n/n_m reprezintă numărul de straturi adsorbite la o presiune relativă dată, atunci

grosimea t a multistratului adsorbit se va obține din relația:

$$t = \bar{d}\frac{n}{n_m} \tag{4}$$

unde prin $\bar{d}$ s-a notat grosimea medie a unui singur strat de molecule adsorbite.

Mărimea t depinde de presiunea relativă x, însă trebuie să fie independentă de natura adsorbentului. Acest fapt a fost demonstrat experimental în lucrările lui S h u l l [2] și mai recent de către De B o e r [3]. Ei au arătat că reprezentînd grafic raportul n/n_m în funcție de x, pentru diferite solide neporoase, punctele experimentale se așează suficient de bine de-a lungul aceleiași curbe.

În ceea ce privește valoarea lui $\bar{d}$, aceasta depinde, evident, de natura adsorbatului și de temperatura la care se trasează izoterma de adsorbție. Pentru cazul utilizării azotului ca adsorbat la temperatura azotului lichid, D e B o e r [3] l-a calculat pe $\bar{d}$ din densitatea azotului lichid (0,81 g/cm³) și din suprafața ocupată de o moleculă de azot în stare adsorbită (16,2 Å²), găsind valoarea de 3,5 Å.

După cum se va vedea, adsorbția în multistrat este prezentă și în cazul solidelor poroase, grosimea multistratului t fiind o mărime necesară pentru evaluarea distribuției volumului microporilor după raze. Se admite, de obicei, că valorile pentru t (x) obținute pe solide neporoase sînt valabile și în cazul cînd multistratul apare pe pereții unui por. Funcția $t = t(x)$ pentru adsorbția azotului la temperatura azotului lichid este tabelată în coloanele 1 și 4 din tabela 1, folosindu-se datele experimentale ale lui D e B o e r [3].

Tabela 1

VALORILE MĂRIMILOR Δt, $\Delta t \cdot \bar{r}$ ȘI R PENTRU AZOT LA − 196°C

x	r Å	$\bar{r}$ Å	t Å	$\bar{t}$ Å	Δt Å	$\bar{r} \cdot \Delta t$ Å²	$\mathcal{R}$
0,934	150	—	17,00	—	—	—	—
928	140	145	16,60	16,80	0,40	6,7	1,28
920	130	135	16,10	16,35	0,50	8,2	1,29
912	120	125	15,60	15,85	0,50	7,9	1,30
903	110	115	15,10	15,35	0,40	6,1	1,32
891	100	105	14,75	14,77	0,65	9,6	1,35
876	90	95	13,60	14,02	0,85	11,9	1,36
858	80	85	12,75	13,18	0,85	11,2	1,39
839	70	75	11,85	12,30	0,90	11,1	1,41
829	65	67,5	11,50	11,68	0,35	4,1	1,46
818	60	62,5	11,10	11,30	0,40	4,5	1,48
804	55	57,5	10,70	10,90	0,40	4,4	1,51
788	50	42,5	10,25	10,47	0,45	4,7	1,54
766	45	47,5	9,75	10,00	0,50	5,0	1,58
736	40	42,5	9,17	9,46	0,58	5,5	1,63
700	35	37,5	8,58	8,87	0,59	4,9	1,68
650	30	32,5	7,90	8,24	0,68	5,6	1,75
586	25	27,5	7,25	7,57	0,65	4,9	1,84
494	20	22,5	6,45	6,85	0,80	5,5	1,97
370	15	17,5	5,50	5,97	0,95	5,7	2,13
194	10	12,5	4,35	4,92	1,15	4,7	2,35

2. Izoterme de adsorbție în cazul solidelor poroase

În cazul cînd adsorbentul posedă o structură microporoasă, cantitatea de gaz aflată în stare adsorbită apare ca rezultatul suprapunerii a două fenomene: adsorbția fizică pe pereții microporilor (multistratul) și condensarea capilară a adsorbatului în micropori.

K e l v i n a demonstrat termodinamic faptul că într-un capilar vaporii unui lichid se pot condensa la o presiune p mai mică decît valoarea de saturație p_s la care are loc condensarea pe o suprafață infinită. Dependența dintre raza r_c a capilarului presupus cilindric și presiunea p este dată de relația [4]:

$$\ln p/p_s = -\frac{2\sigma V_M}{r_c RT} \tag{5}$$

unde σ și V_M sînt, respectiv, tensiunea superficială și volumul molar al lichidului, R este constanta gazelor, iar T temperatura. În relația (5) s-a presupus că meniscul este emisferic, iar unghiul de contact dintre lichid și peretele capilarului este considerat egal cu zero.

Forma cea mai comună a izotermei de adsorbție pe solide care posedă o structură microporoasă este prezentată în figura 2, fiind denumită, în clasificarea BDDT, de tip IV.

Urmărind creșterea cantității de gaz adsorbit la mărirea progresivă a presiunii (ramura de adsorbție a izotermei), se pot da următoarele interpretări porțiunilor de curbă marcate pe figura 2:

— Porțiunea *AB* este interpretată ca fiind rezultatul adsorbției pe pereții microporilor; grosimea multistratului adsorbit t crește o dată cu creșterea presiunii p, dar rămîne mai mică decît raza minimă a microporilor solidului.

— Porțiunea *BCD* corespunde condensării capilare a adsorbatului sub formă de lichid în microporii adsorbentului; fenomenul are un caracter cumulativ, în sensul că pentru o presiune relativă x situată în intervalul *BD*, toți porii avînd raza mai mică decît valoarea r dată de relația (5) sînt complet umpluți cu lichid, în timp ce porii cu raza mai mare decît r au pe pereți numai un multistrat adsorbit.

— Porțiunea *DE* corespunde faptului că toți microporii solidului au fost umpluți cu adsorbat condensat; înclinarea mai mică a curbei față de axa *OX* se explică prin aceea că adsorbentul prezintă adsorbției gazului o suprafață specifică aparent mai mică decît suprafața sa reală.

— Porțiunea *EF* corespunde condensării capilare în macropori, precum și condensării obișnuite ca urmare a apropierii presiunii de echilibru de valoarea de saturație p_s.

O caracteristică a izotermei de tip IV este ireversibilitatea care apare în intervalul *BD* (bucla de histerezis). Dacă, după atingerea saturației, se micșorează presiunea (ramura de desorbție a izotermei), o cantitate dată de gaz adsorbit va corespunde unei presiuni relative x_d mai mică decît valoarea x_a de pe ramura de adsorbție (fig. 2). Faptul că evaporarea adsorbatului dintr-un por de rază dată se face la o presiune mai mică decît presiunea la care a avut loc condensarea sa este în prezent explicat în diferite moduri [1], dintre care se detașează următoarele:

a. C o h a n presupune că în timpul adsorbției lichidul condensat are un menisc inelar (fig. 3 *a*), pe cînd la desorbție meniscul este emisferic (fig. 3 *b*). Se demonstrează că pentru meniscul inelar relația

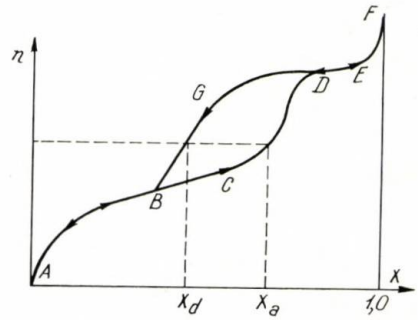


Fig. 2. Izoterma de adsorbție de tip IV.

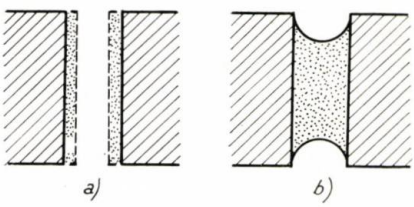


Fig. 3. Ipoteza lui Cohan pentru explicarea buclei de histerezis:
a — menisc inelar; *b* — mensic emisferic.

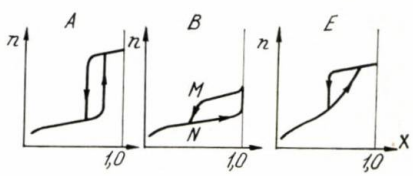


Fig. 4. Buclele de histerezis de tip *A*, *B* și *E*.

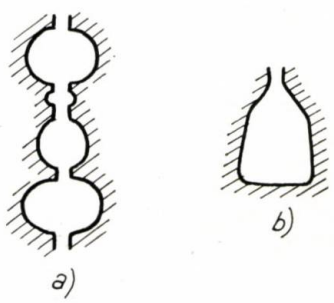


Fig. 5. Forme de pori corespunzătoare buclei de histerezis de tip *E*:

a — *por* cilindric cu constricții ale secțiunii;
b — *por* în formă de călimară.

dintre presiunea de echilibru și raza capilarului este [1]:

$$\ln p/p_s = -\frac{\sigma \cdot V_M}{r_c RT} \qquad (6)$$

Dacă se compară relația (5) care trebuie aplicată în acest caz ramurii de desorbție, cu relația (6), care este valabilă pentru ramura de adsorbție, explicația apariției buclei de histerezis DCDG este evidentă.

b. Mc Bain își fundamentează explicația pe care o dă buclei de histerezis pe existența neuniformităților în secțiunea porului. De exemplu, un por în formă de „călimară" (ink-bottle) are raza gîtului r_1 mai mică decît raza corpului r_2. Atît la adsorbție, cît și la desorbție meniscul este acum considerat emisferic, aplicîndu-se deci, în ambele cazuri, ecuația (5). Condensarea are însă loc la presiunea p_2, corespunzătoare razei r_2 a corpului porului, iar evaporarea se petrece la presiunea p_1, care corespunde razei r_1 a gîtului porului. Deoarece $r_1 < r_2$, relația (5) ne arată că $p_1 < p_2$.

Urmărind ramura de desorbție a izotermei din figura 2, se remarcă faptul că porțiunea BA este reversibilă. După cum s-a arătat mai înainte, această porțiune corespunde adsorbției în multistrat și absenței condensării capilare. Deci, aici ecuația BET (3) trebuie să fie valabilă, și astfel este posibil să se calculeze din această porțiune a izotermei suprafața specifică a probei poroase.

3. Legătura dintre forma buclei de histerezis și forma geometrică a microporilor

În prezent există suficiente date teoretice și experimentale care atestă faptul că între forma buclei de histerezis și forma porilor solidului există o legătură.

De Boer [4] a clasificat buclele de histerezis întîlnite în practica experimentală în cinci tipuri, dintre care următoarele trei au cea mai mare frecvență de apariție (fig. 4):

Tipul A este caracterizat prin faptul că ramurile de adsorbție și desorbție sînt paralele între ele și practic verticale. Acest tip de histerezis apare în cazul solidelor cu un spectru îngust de pori *de formă cilindrică, cu secțiune constantă, deschiși la ambele capete*. Explicarea buclei de tip *A* se face prin mecanismul lui Cohan, și de aceea între presiunile relative x_d și x_a corespunzătoare unui n dat trebuie să existe relația:

$$x_d = x_a^2 \qquad (7)$$

Tipul E este caracterizat prin forma de triunghi a buclei de histerezis. El apare în cazul *porilor turbulari care prezintă constricții pronunțate ale secțiunii* (fig. 5 *a*), *sau în cazul porilor în formă de călimară* (fig. 5 *b*).

Bucla de tip *E* se explică foarte bine prin mecanismul propus de Mc Bain.

Tipul B este caracterizat prin faptul că ramura de adsorbție are alura izotermei de tip II, în timp ce ramura de desorbție prezintă o porțiune aproape verticală MN. Acest tip de histerezis apare în cazul adsorbenților formați din *plăci paralele care nu sînt*

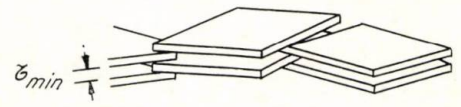


Fig. 6. Un mod de împachetare a plăcuțelor care formează un adsorbent cu buclă de histerezis de tip *B*.

rigid legate între ele. De B o e r a demonstrat că în această situație nu se poate forma un menisc în timpul adsorbției și, ca urmare, ramura de adsorbție a izotermei va trebui să fie de tipul II (adsorbția în cazul absenței condensării capilare).

La desorbție există însă un menisc cilindric [1] pentru care este valabilă ecuația K e l v i n (5) cu condiția să se înlocuiască r prin τ (distanța dintre plăci).

Pe măsură ce presiunea se micșorează, distanța τ scade (lichidul se evaporă) pînă se atinge o valoare minimă τ_{min} rezultată din împachetarea plăcilor care compun adsorbentul (fig. 6).

În acest moment are loc o evaporare masivă a adsorbatului și se obține porțiunea MN a buclei de tip *B*.

Desigur, aceste tipuri de bucle de histerezis reprezintă cazuri-limită. În practica experimentală se pot întîlni izoterme de adsorbție-desorbție care să fie combinații ale tipurilor prezentate.

4. Evaluarea funcției de distribuție a volumului porilor după raza din izoterma de adsorbție-desorbție

Calcularea din izoterma de adsorbție — desorbție a distribuției volumului microporilor după raze, adică determinarea funcției $f(r) = \Delta V/\Delta r$, se bazează pe existența unei dependențe — care a fost deja semnalată — dintre raza porului și presiunea relativă la care are loc fenomenul condensării capilare.

Dacă se ține seama de faptul că în cazul solidelor poroase avem de a face simultan atît cu fenomenul de adsorbție în multistrat cît și cu fenomenul condensării capilare, în relația (5) este necesar să se înlocuiască r_c prin $r - t$, adică prin diferența dintre raza porului și grosimea multistratului adsorbit. În consecință vom avea următoarea relație între raza unui por și presiunea relativă a adsorbatului:

$$r = -\frac{2\sigma V_M}{RT \ln x} + t(x) \qquad (8)$$

Aceasta înseamnă că pentru o presiune relativă dată x avem următoarea situație a porilor solidului (figura 7 *a*):

— toți porii cu raza mai mică sau egală cu $r(x)$ sînt complet umpluți cu adsorbat sub formă lichidă;

— toți porii cu raza mai mare decît $r(x)$ au pe pereți un multistrat adsorbit de grosime $t(x)$.

Se notează cu $\omega(x)$ volumul de adsorbat lichid aflat în porii solidului la presiunea relativă x. Cu ajutorul volumului molar V_M al adsorbatului lichid este posibil să se calculeze $\omega(x)$ în funcție de numărul de moli adsorbiți $n(x)$, valoare care la rîndul ei se citește pe izoterma trasată experimental:

$$\omega(x) = V_M \cdot n(x) \qquad (9)$$

Dacă se notează cu $V(r)$ volumul tuturor porilor cu raza mai mică sau egală cu $r(x)$, se poate scrie:

$$\omega(x) = V(r) + V_m^*(r) \qquad (10)$$

În această relație $V_m^*(r)$ reprezintă volumul multistratului de grosime $t(x)$ aflat pe pereții tuturor porilor cu raza mai mare decît $r(x)$. Pentru evaluarea acestei mărimi se va folosi metoda prezentată de Dollimore și Heal [5]. Dacă se notează cu $L(r')\,dr'$ lungimea porilor cu raza cuprinsă între r' și $r' + dr'$, atunci se va obține:

$$V_m^*(r) = \int_r^{r_M} \pi \{r'^2 - [r' - t(x)]^2\} L(r')\,dr' \qquad (11)$$

Mărimea r_M de la limita superioară a integralei are semnificația razei celei mai mari a porilor solidului.

După efectuarea calculelor în relația (11) și scoaterea lui $t(x)$ de sub simbolul integrală se obține:

$$V_m^*(r) = t(x)\int_r^{r_M} 2\pi r' L(r')\,dr' - \pi t^2(x)\int_r^{r_M} L(r')dr' \qquad (12)$$

Prima și respectiv a doua integrală din expresia (12) reprezintă suprafața $S^*(r)$ și lungimea $l^*(r)$ a porilor cu raza mai mare ca $r(x)$.

Cu aceste notații se poate scrie forma finală a lui $\omega(x)$:

$$\omega(x) = V(r) + t(x)\,S^*(r) - \pi t^2(x)\,l^*(r) \qquad (13)$$

Determinarea funcției de distribuție $f(r)$ impune găsirea volumului ΔV al porilor avînd raza cuprinsă într-un interval Δr.

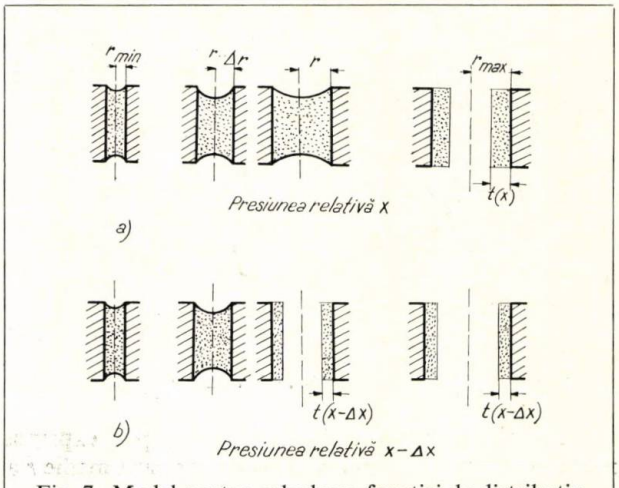


Fig. 7. Model pentru calcularea funcției de distribuție a mărimii porilor după raze:
a — situația porilor solidului la presiunea relativă x;
b — situația porilor solidului la presiunea relativă $x - \Delta x$.

Spre deosebire de alți autori [5, 6, 7] care pentru deducerea expresiei lui ΔV analizează separat evaporarea capilară și desorbția din multistrat, metoda care se prezintă în cele ce urmează folosește direct ecuația (13) a dependenței cantității de gaz adsorbit de structura poroasă a solidului. Acest mod de tratare a problemei a condus pe de o parte la simplificarea formalismului utilizat pe parcursul demonstrației, iar pe de altă parte a permis să se ia în considerație și cazul cînd funcția de distribuție $f(r)$ trebuie să se calculeze din ramura de adsorbție a izotermei.

4.1. *Determinarea funcției de distribuție $f(r)$ din ramura de desorbție a izotermei*

Ecuația (8) presupune că meniscul adsorbatului condensat este emisferic. În paragraful 3 s-a arătat că la solidele care prezintă bucle de histerezis de tip *A* un astfel de menisc apare cu certitudine la desorbție. Din această cauză calculul funcției de distribuție $f(r)$ trebuie să se facă aici urmărind ramura de desorbție a izotermei. Același lucru este valabil și pentru buclele de tip *B*, cu condiția ca în ecuația (8) să se înlocuiască r cu distanța τ dintre plăcuțele care formează solidul.

Urmărindu-se ramura de desorbție a izotermei se efectuează o „treaptă de desorbție", adică se micșorează presiunea relativă de la valoarea x la valoarea $x-\Delta x$.

Situația porilor solidului este prezentată în figura 7 *b* fiind descrisă de funcția $\omega(x-\Delta x)$, a cărei expresie va fi:

$$\omega(x-\Delta x) = V(r-\Delta r) + t(x-\Delta x)\, S^*(r-\Delta r) - \\ -\pi t^2(x-\Delta x)\, l^*(r-\Delta r) \tag{14}$$

Raza limită $r-\Delta r$ a porilor care în acest caz sînt complet umpluți cu adsorbat lichid corespunde — prin intermediul relației (8) — presiunii relative $x-\Delta x$.

Ținînd seama de faptul că V și t sînt funcții crescătoare, iar S^* și l^* sînt funcții descrescătoare se poate scrie:

$$V(r-\Delta r) = V(r) - \Delta V; \qquad t(x-\Delta x) = t(x) - \Delta t; \\ S^*(r-\Delta r) = S^*(r) + \Delta S; \quad l^*(r-\Delta r) = l^*(r) + \Delta l \tag{15}$$

Aici s-a notat cu ΔV, ΔS și Δl, respectiv volumul, suprafața și lungimea porilor cu raza cuprinsă între $r-\Delta r$ și r, iar cu Δt variația grosimii multistratului pe intervalul de presiuni relative $(x-\Delta x;\ x)$.

Scăzînd ecuația (14) din ecuația (13) se găsește cantitatea $\Delta\omega$ de adsorbat care s-a desorbit la efectuarea „treptei de desorbție". Utilizînd relațiile (15) și efectuînd calculele se obține următoarea expresie pentru $\Delta\omega$:

$$\Delta\omega = \Delta V - [t(x)-\Delta t]\Delta S + \pi[t(x)-\Delta t]^2\Delta l + \\ + S^*(r)\cdot\Delta t - \pi[2\cdot\Delta t\cdot t(x) - \Delta t^2]\, l^*(r) \tag{16}$$

Pentru cazul simetriei cilindrice se pot exprima mărimile ΔS și Δl în funcție de ΔV și de raza medie $\bar{r}$ a porilor din intervalul $(r-\Delta r;\ r)$:

$$\Delta S = \frac{2\Delta V}{\bar{r}}\ ;\ \Delta l = \frac{\Delta V}{\pi\bar{r}^2} \tag{17}$$

Introducînd aceste expresii în relația (16) și explicitîndu-l pe ΔV se găsește;

$$\Delta V = \left[\frac{\bar{r}}{\bar{r}-t(x)+\Delta t}\right]^2 \cdot \{\Delta\omega - S^*(r)\Delta t + \\ + \pi[2\,\Delta t\cdot t(x) - \Delta t^2]\, l^*(r)\} \tag{18}$$

Relația (18) se poate pune sub o formă mai simplă dacă se exprimă $t(x)$ prin valoarea medie $\bar{t}$ a grosimii multistratului pe intervalul de presiuni relative considerat:

$$t(x) = \bar{t} + \frac{\Delta t}{2} \tag{19}$$

Se obține:

$$\Delta V = \Re[\Delta\omega - S^*(r)\Delta t + 2\pi l^*(r)\cdot\bar{t}\Delta t] \tag{20}$$

În această relație s-a notat cu R factorul pătratic din (18), adică:

$$\Re = \left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}-\bar{t}+\Delta t/2}\right)^2 \tag{21}$$

Expresia (20) pentru ΔV coincide ca formă cu rezultatul obținut și de alți autori. Există însă o diferență în sensul că metoda folosită aici ne-a furnizat o valoare mai exactă pentru factorul $\Re$. De exemplu numitorul din expresia lui $\Re$ găsită de Dollimore și Heal este $\bar{r}-\bar{t}+\Delta t$, fapt care poate să conducă la diferențe de aproximativ 5% față de valoarea dată de relația (21). Expresiile diferite raportate în literatură pentru $\Re$ se datoresc fie unor aproximații efectuate, fie unor erori de calcul.

Problema determinării practice a valorii lui ΔV presupune ca pe lîngă valoarea lui $\Delta\omega$, care se citește pe ramura de desorbție a izotermei, să se cunoască și valorile pentru celelalte mărimi care figurează în relația (20).

Mărimile $\Delta t, \bar{t}\cdot\Delta t$ și $\Re$ sînt independente de proprietățile texturale ale solidului, corespund chiar treptei de presiune considerate și prin urmare pot fi tabelate. În tabela 1 sînt prezentate aceste valori pentru cazul folosirii azotului ca adsorbat, izoterma fiind trasată la temperatura azotului lichid.

Datele înscrise în coloanele *1* și *2* ale acestei tabele s-au citit pe curba $r = r(x)$ care s-a obținut prin însumarea grafică a celor doi termeni care apar în ecuația (8). Pentru $t(x)$ s-a folosit curba experimentală a lui De Boer (coloana 4 din tabela 1), iar pentru constante s-au luat valorile $V_M = 34{,}6$ cm³/mol și $\sigma = 8{,}85$ dyne/cm. Se observă că pînă la raza de 70 Å s-au considerat incremente $\Delta r = 10$ Å, iar pentru intervalul de la 70 Å la 10 Å s-a luat $\Delta r = 5$ Å. Dacă nevoile experimentale o cer se poate construi în același mod o tabelă de tipul tabelei 1 cu valori mai mici pentru Δr.

Mărimile $S^*(r)$ și $l^*(r)$ depind de structura poroasă a solidului, și anume se referă la porii avînd raza mai mare decît valoarea care corespunde „treptei de desorbție" considerate. Deci se poate scrie $S^*(r) = \Sigma\Delta S$ și $l^*(r) = \Sigma\Delta l$, sumarea efectuîndu-se pe toate

„treptele de desorbție" *precedente*. Această circumstanță impune ca începutul *primei trepte* de desorbție să se ia la presiunea relativă x_M corespunzătoare razei celei mai mari r_M a porilor solidului, deoarece pentru o astfel de „treaptă" $S^*(r)$ și $l^*(r)$ sînt evident nuli. În practică se poate începe calculul de la presiunea $x = 0{,}934$ care corespunde razei de 150 Å (vezi tabela 1); chiar dacă solidul posedă pori cu raza mai mare de 150 Å contribuția lor la S^* și l^* este neglijabilă.

Odată determinat ΔV pentru prima treaptă, se calculează cu ajutorul relațiilor (17) mărimile corespunzătoare ΔS și Δl, care servesc apoi pentru evaluarea volumului porilor din treapta de desorbție următoare etc.

Este important să se remarce faptul că procesul de calcul al funcției de distribuție $f(r)$ urmărește aici sensul real de variație a presiunii pentru ramura de desorbție.

În paragraful 5 se va arăta, cu ajutorul unui exemplu concret, cum se execută în mod efectiv — pe bază de tabelă — calcularea unei funcții de distribuție a volumului porilor după raze.

4.2. Determinarea funcției de distribuție $f(r)$ din ramura de adsorbție a izotermei

De Boer [8] a fost primul care a atras atenția asupra faptului că în cazul buclei de histerezis de tip *E* calculul distribuției volumului porilor după raze trebuie să se facă după ramura de adsorbție a izotermei. El a arătat că în acest caz ramura de desorbție nu descrie o stare de echilibru, întrucît adsorbatul condensat în micropori nu se poate evapora la presiunea corespunzătoare razei corpului porilor. După cum s-a arătat în paragraful 3, desorbția urmărește aici raza gîturilor porilor, care este mai mică decît raza adevărată a porilor solidului.

În cele ce urmează se va dovedi că evaluarea funcției $f(r)$ din ramura de adsorbție se face utilizînd un procedeu de calcul absolut identic cu cel arătat pentru ramura de desorbție, deși în cazul adsorbției „treptele de presiune" sînt în realitate luate în sensul crescător al lui x. Pentru aceasta este suficient ca în formalismul matematic dezvoltat pentru calcularea lui ΔV din ramura de desorbție (vezi subparagraful 4.1.) să se considere *începutul* „treptei de presiune" la $x - \Delta x$, iar *sfîrșitul* „treptei" la presiunea relativă x. Va rezulta în acest fel că și pentru o „treaptă de adsorbție" volumul ΔV al porilor cu raza cuprinsă între $r - \Delta r$ și r se calculează cu ajutorul relației (20), mărimile $S^*(r)$ și $l^*(r)$ corespunzînd de această dată treptelor *următoare* de presiune considerate. Pentru a putea evalua pe $S^*(r) = \Sigma\, \Delta S$ și pe $l^*(r) = \Sigma\, \Delta l$ trebuie să se înceapă calculul funcției de distribuție $f(r) = \Delta V/\Delta r$ de la *ultima* treaptă de adsorbție considerată, luînd evident *sfîrșitul* acestei „trepte" la presiunea relativă x_M, adică practic la $x = 0{,}934$. Apoi, se trece la determinarea lui ΔV pentru penultima treaptă de adsorbție etc.

Este important să se sublinieze faptul că aici nu este vorba de urmărirea *în mod real* în sensul descrescător al presiunii a ramurei de adsorbție, astfel că nu există nici-o contradicție în raport cu caracterul ireversibil al izotermei de adsorbție pe solide microporoase.

5. Determinarea datelor de microtextură în cazul unui exemplu practic

Se va studia proba de oxid de aluminiu a cărei izotermă de adsorbție — desorbție a fost prezentată în partea I a acestui articol [9].

Bucla de histerezis este de tip *E*. Aceasta înseamnă că proba posedă fie pori deschiși la ambele capete, dar avînd constricții pronunțate ale secțiunii, fie pori în formă de călimară.

Pentru determinarea suprafeței specifice se folosește porțiunea inițială reversibilă a izotermei cu $0{,}1 < x < 0{,}3$. Utilizînd procedeul de calcul BET standard se găsește valoarea de 191 m^2/g.

Deoarece proba prezintă o buclă de histerezis de tip *E* distribuția volumului microporilor după raze trebuie calculată din ramura de adsorbție a izotermei. Acest calcul este efectuat cu ajutorul tabelei 2 în modul următor:

— Cifrele din coloanele 1, 5, 6, 10 și 17 sînt luate din tabela 1.

— Coloana 2 se completează cu valorile lui n citite pe graficul ramurei de adsorbție a izotermei experimentale la valorile presiunilor relative indicate în coloana 1.

— Valorile din coloana 3 se obțin efectuînd succesiv diferențele dintre liniile coloanei 2; în prima linie a coloanei 3 se trece cifra zero; în consecință toată linia întîi a tabelei este nulă.

— Cifrele din coloana 4 se obțin prin amplificarea cifrelor din coloana 3 cu volumul molar al azotului lichid (34,6 cm^3/mol.).

— Completarea coloanelor 7 și 8 se face progresiv folosind datele înscrise pe linia precedentă în coloanele 14 și respectiv 16.

— Coloanele 9, 11, 12, 13, 14, 15, și 16 se completează pe „orizontală", calculele efectuîndu-se în conformitate cu indicațiile conținute în capul tabelei.

— Cifrele din coloana 18 se obțin împărțind valorile lui ΔV din coloana 11 la incrementul Δr considerat; pînă la $\bar{r} = 75$Å, Δr este 10 Å, iar pentru $\bar{r}$ mai mic decît 75 Å valoarea pentru Δr este 5 Å.

— Calculul se încheie la acea rază $\bar{r}$ pentru care cifra din coloana 12 (volumul cumulat) coincide cu valoarea care se obține amplificînd cifra înscrisă în prima linie a coloanei 2 cu volumul molar al azotului lichid. De altfel această valoare are semnificația *volumului total* al microporilor cu raza mai mică decît 150 Å.

În cazul probei studiate volumul total de micropori este de $251 \cdot 10^{-3}$ cm^3/g.

Se menționează de asemenea faptul că valoarea de $19{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm^3/g, înscrisă pe ultima linie a coloanei 11, s-a obținut scăzînd din volumul total cifra din penultima linie a coloanei 12.

Este posibil să se întîlnească în practica experimentală și situația cînd valoarea volumului cumulat corespunzător razei de 12,5 Å să fie mai mică decît volumul total al microporilor probei. Aceasta înseamnă că proba posedă și pori foarte mici (ultramicropori). Deoarece în prezent există îndoieli asupra valabilității ecuației lui Kelvin (5) în acest domeniu de pori, nu este recomandabil să se procedeze la o extindere a tabelei 1 la raze de pori mai mici de 10 Å.

Tabela 2

CALCULAREA DISTRIBUȚIEI VOLUMULUI PORILOR DUPĂ RAZE PENTRU PROBA DE OXID DE ALUMINIU
(ramura de absorbție a izotermei)

$x = p/p_s$	n moli/g·10³	Δn moli/g·10³	$\Delta\omega = 34{,}6\ \Delta n$ cm³/g·10³	Δt Å	$U = \bar{t}\cdot\Delta t$ Å²	$A = \Delta r\cdot\Sigma\,\Delta S$ cm³/g·10³	$B = U\cdot\Sigma\,2\pi\,\Delta l$ cm³/g·10³	$\Delta\omega - A + B$ cm³/g·10³	R	$\Delta V = R(\Delta\omega - A + B)$ cm³/g·10³	$\Sigma\Delta V$ cm³/g·10³	$\Delta S = 2\,\Delta V/\bar{r}$ m²/g	$\Sigma\Delta S$ m²/g	$2\,\pi\Delta l = \Delta S/\bar{r}$ cm·10⁻¹²	$\Sigma\,2\,\pi\Delta l$ cm·10⁻¹²	$\bar{r}$ Å	$\Delta V/\Delta r$ cm³/g·Å·10³
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
0,934	7,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
928	7,23	0,02	0,7	0,40	6,7	—	—	0,7	1,28	0,9	0,9	0,1	0,1	—	—	145	0,1
920	7,21	0,02	0,7	0,50	8,2	—	—	0,7	1 29	0,9	1,8	0,1	0,2	—	—	135	0,1
912	7,19	0,02	0,7	0,50	7,9	—	—	0,7	1,30	0,9	2,7	0,1	0,3	—	—	125	0,1
903	7,17	0,02	0,7	0,40	6,1	—	—	0,7	1,32	0,9	3,6	0,1	0,4	—	—	115	0,1
891	7,15	0,02	0,7	0,65	9,6	—	—	0,7	1,35	0,9	4,5	0,2	0,6	—	—	105	0,1
876	7,13	0,02	0,7	0,85	11,9	—	—	0,7	1,36	0,9	5,4	0,2	0,8	—	—	95	0,1
858	7,11	0,02	0,7	0,85	11,2	—	—	0,7	1,39	1,0	6,4	0,2	1,0	—	—	85	0,1
839	7,09	0,02	0,7	0,90	11,1	—	—	0,7	1,41	1,0	7,4	0,3	1,3	—	—	75	0,1
829	7,07	0,02	0,7	0,35	4,1	—	—	0,7	1,46	1,0	8,4	0,3	1,6	—	—	67,5	0,2
818	7,02	0,05	1,7	0,40	4,5	0,06	—	1,64	1,48	2,4	10,8	0,8	2,4	0,01	0,01	62,5	0,5
804	6,95	0,07	2,4	0,40	4,4	0,10	—	2,30	1,51	3,5	14,3	1,2	3,6	0,02	0,03	57,5	0,7
788	6,83	0,12	4,1	0,45	4,7	0,16	0,01	3,95	1,54	6,1	20,4	2,3	5,9	0,04	0,07	52,5	1,2
766	6,66	0,17	5,9	0,50	5,0	0,29	0,03	5,64	1,58	8,9	29,3	3,8	9,7	0,08	0,15	47,5	1,8
736	6,35	0,31	10,7	0,58	5,5	0,56	0,08	10,2	1,63	16,7	46,0	7,9	17,6	0,18	0,33	42,5	3,3
700	5,94	0,41	14,2	0,59	4,9	1,04	0,16	13,3	1,68	22,4	68,4	11,9	29,5	0,42	0,65	37,5	4,5
650	5,23	0,71	24,6	0,68	5,6	2,00	0,36	23,0	1,75	40,3	108,7	24,8	54,3	0,77	1,42	32,5	8,1
586	4,49	0,74	25,6	0,65	4,9	3,52	0,70	22,8	1,84	42,0	150,7	30,5	84,8	1,11	2,53	27,5	8,4
494	3,66	0,83	28,7	0,80	5,5	6,78	1,39	23,3	1,97	45,9	196,6	40,7	125,6	1,81	4,34	22,5	9,2
370	2,92	0,74	25,6	0,95	5,7	11,90	2,50	16,2	2,13	34,6	231,2	39,5	165,0	2,25	6,59	17,5	6,9
194	2,15	0,77	26,6	1,15	5,7				2,35	19,8	251	32,0	197			12,5	4,0

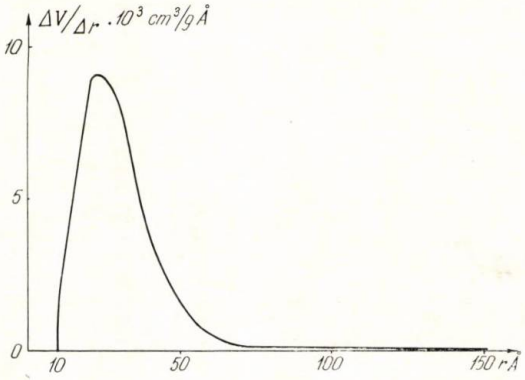


Fig. 8. Funcţia de distribuţie a mărimii porilor după raze pentru proba de oxid de aluminiu.

Ultima cifră din coloana 14 dă valoarea suprafeţei conţinută în pori cu raza mai mică decît 150 Å (suprafaţa internă a catalizatorului). În cazul probei studiate s-a găsit 197 m^2/g, valoare care diferă de suprafaţa BET cu numai 3%. Această bună concordanţă atestă corectitudinea metodei de calcul folosită pentru determinarea microtexturii probei.

Valorile funcţiei de distribuţie $f(r) = \Delta V/\Delta r$ înscrise în coloana 18 au fost reprezentate grafic în figura 8. Maximul curbei corespunde razei de 22,5 Å.

Bibliografie

1. Gregg, S. I. şi Sing, K. S. W. Adsorption Surface Area and Porosty, Academic Press, London and New-York, 1967.
2. Shull, C. G. În: J. Amer. Chem. Soc, **1948**, p. 1 410.
3. Lippens, B. C. Linsen, B. G. şi de Boer, J. H. J. Cat, **1964**, nr. 3, p. 32.
4. Gregg, S. I. The Surface Chemistry of Solids, 2nd Ed, Chapman and Hall, London, 1961.
5. Dollimore, D. şi Heal, G. R. În: J. Appl. Chem. nr. 3, **1964**, p. 109.
6. Orr, C. şi Dalla Valle, J. M. Fine Particle Measurement, Macmillan London, 1959.
7. Ponsolle, L. Mataux corrosion—industrie **1962**, p. 269.
8. De Boer, J. H. The Structure and Properties of Porous Materials, Butterworth London, 1957.
9. Galaţchi, G. În: Rev. chim. **1971**, nr. 6, p. 357.

CRONICĂ

INCHEBA 1971—1972

Bratislava a găzduit, conform tradiţiei, în vara anului 1971 cea de-a III-a ediţie a Tîrgului Internaţional INCHEBA (24—30 iunie). Cu fiecare an amploarea acestei manifestări de specialitate în domeniul chimiei, capătă o pondere tot mai accentuată în stabilirea relaţiilor comerciale din această ramură. Interesul pentru industrie al acestui tîrg este în continuă creştere. Numărul ţărilor şi al firmelor prezente la tîrgul din iunie 1971 atît din ţările socialiste, cît şi din alte state europene atestă acest fapt. (315 expozanţi din 20 ţări).

Oraşul Bratislava a dezvoltat permanent prin instalaţii şi pavilioane moderne, spaţiile oferite expozanţilor.

Cel de-al III-lea Tîrg INCHEBA care s-a desfăşurat în iunie 1971 a adus o valoroasă contribuţie la strîngerea relaţiilor comerciale între ţările cu o industrie chimică modernă, a pus bazele multor tranzacţii şi contacte. Numeroasele manifestări tehnico-ştiinţifice care au însoţit desfăşurarea tîrgului au constituit prilejul unui schimb de vederi între specialiştii prezenţi la tîrg. Printre acestea de un deosebit interes s-a bucurat conferinţa cu participarea internaţională: „*Posibilităţi de aplicaţii ale maselor plastice în industria bunurilor de consum*" organizată de Casa Tehnicii din cadrul Societăţii Tehnico-Ştiinţifice din Slovacia. Programul ştiinţific al conferinţei a cuprins comunicări în domeniul aplicării maselor plastice în industria jucăriilor, a bijuteriilor de imitaţii, bunuri casnice, industria electrotehnică, maşini de birou şi rechizite, sport, optică, mobilier şi încălţăminte.

O altă manifestare deosebit de interesantă care a suscitat un interes deosebit a fost congresul: „Fibrele chimice, proprietăţi şi utilizări." Congresul a fost organizat de Ministerul Industriei şi Ministerul Construcţiilor şi al Tehnicii din Republica Socialistă Slovacă (28 iunie — 2 iulie 1971).

În aceeaşi perioadă s-au desfăşurat şi lucrările Conferinţei Internaţionale: *Transformarea chimică a polimerilor* (22—24 iunie 1971) sub auspiciile Iupac (Uniunea Internaţională de chimie pură şi aplicată — divizia de macromolecule). Guvernul Republicii Socialiste Slovace a hotărît pentru anul 1972 amenajarea unor spaţii noi, speciale, pe malurile Dunării pentru a asigura dezvoltarea permanentă a acestui tîrg. Un concurs de proiecte arhitecturale a fost lansat în acest scop. Proiectele sînt în curs de realizare.

Tîrgul ÎNCHEBA care se va desfăşura între 24—30 iunie 1972, va cuprinde o vastă tematică de expunere în domeniul materiilor prime, a semi produselor şi produselor finite, construcţii mecanice în domeniul chimiei, tehnică de laborator, tehnică de măsură şi control pentru industria chimică. În 1972 produsele şi dispozitivele vor fi, în special, din domeniul chimizării agriculturii şi industriei alimentare.

Ca urmare a marelui interes pe care l-au suscitat manifestările tehnico-ştiinţifice care au avut loc în anul 1971, la Bratislava în anul 1972 se vor desfăşura lucrările celui de al II-lea congres „Chimia şi agricultura" paralel cu Tîrgul INCHEBA 1972.

Lucrările congresului se vor desfăşura pe patru secţiuni:

— Producţia industrială de îngrăşăminte;

— Aplicaţii ale îngrăşămintelor;

— Protecţia chimică a plantelor;

— Compuşi chimici în nutriţia animalelor.

C. Firoiu şi D. Constantinescu

ASPECTE PRIVIND TEHNICA DE CERCETARE A PILELOR DE COMBUSTIE. II

Cercetarea pilelor de combustie constă, în esenţă, în studierea elementelor din care acestea sînt alcătuite: combustibilul, comburantul, catalizatorul, electrozii şi electrolitul.

Studierea combustibilului are drept scop determinarea valorii potenţialului reversibil şi a cineticii procesului de electrod. Potenţialele reversibile servesc la calcularea tensiunii electromotoare (t.e.m.) furnizată de pilă în circuit deschis, iar datele cinetice caracterizează procesele de electrod în circuit închis. O pilă de combustie este cu atît mai bună, cu cît t.e.m. este mai mare, iar viteza de reacţie este mai rapidă.

Cercetarea catalizatorului trebuie să stabilească dacă acesta activează reacţia electrochimică şi în ce măsură, precum şi durata de funcţionare a lui, cunoscînd că eroziunea, coroziunea şi „otrăvirea" pot anula sau diminua puterea catalitică a catalizatorului.

Cercetarea electrozilor urmăreşte stabilirea anumitor caracteristici şi determinarea influenţei pe care acestea o exercită asupra proceselor de electrod. Ideal, electrozii ar trebui confecţionaţi numai din catalizatori. În realitate, ei reprezintă structuri poroase în masa cărora se introduc, în diferite moduri, catalizatorii respectivi. Experienţele care se efectuează asupra electrozilor sînt legate de caracteristicile pe care trebuie să le posede aceştia, dintre care se menţionează: rezistenţa electrică, structura, rezistenţa mecanică, rezistenţa chimică. Constructia electrozilor trebuie astfel aleasă încît să permită obţinerea unor intensităţi mari de curent.

În privinţa electrolitului (apos, neapos, acid, bazic etc.) s-a constatat că, în unele cazuri, se manifestă o serie de factori cu acţiune contrară. De exemplu, reacţia de reducere a oxigenului are loc mai bine în mediu bazic, în timp ce oxidarea hidrocarburilor la anod este favorizată în mediu acid, deoarece este înlăturat procesul de carbonatare. În general, se caută ca electrolitul să aibă o conductibilitate electrică ridicată pentru diminuarea căderilor de tensiune.

După cercetarea elementelor componente, se poate trece la studierea pilei de combustie asamblată. Necesitatea acestei ultime etape de cercetare este justificată de influenţa pe care unii factori constructivi o exercită asupra funcţionării pilelor.

Parametrii menţionaţi pot fi studiaţi cu ajutorul metodelor fizice, fizico-chimice şi electrochimice.

Dacă se are în vedere că tehnica de cercetare depinde de tipul de pilă studiat, rezultă un număr foarte mare de metode, a căror descriere, fie ea cît de sumară, ar depăşi cu mult spaţiul prezentei lucrări. De aceea, se va face referire numai la pilele de combustie de joasă temperatură cu electrolit lichid, care sînt cele mai studiate şi aplicate în practică.

Metodele ce urmează să fie tratate se axează pe următoarele două probleme importante: cinetica proceselor de la electrozi şi structura electrozilor.

I. CERCETAREA CINETICII PROCESELOR DE ELECTROZI

Cinetica reacţiilor electrochimice este de cea mai mare importanţă în elaborarea pilelor de combustie, deoarece ea constituie un studiu simultan al tuturor elementelor constitutive menţionate. Cinetica proceselor de electrod depinde atît de natura combustibilului şi a catalizatorului, cît şi de compoziţia electrolitului şi structura electrozilor.

Cunoaşterea parametrilor cinetici pentru o anumită reacţie de electrod permite alegerea catalizatorului optim şi a condiţiilor celor mai favorabile de lucru [1].

1. Consideraţii teoretice asupra cineticii electrochimice

Înainte de a se trece la descrierea tehnicii experimentale, este necesar să se amintească unele noţiuni de bază ale cineticii electrochimice.

În cazul unei reacţii de tipul:

$$O_x + ze \underset{\overleftarrow{K_2}}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} Red, \qquad (1)$$

densitatea curentului catodic (i_c) va fi dată de relaţia:

$$i_c = \vec{i} - \overleftarrow{i} = ZF(K_1 C_0 - K_2 C_R) =$$

$$= ZF\left\{K_1^0 C_0 \exp\left[\frac{-\alpha ZF\varepsilon}{RT}\right] - K_2^0 C_R \exp\left[\frac{(1-\alpha) ZF\varepsilon}{RT}\right]\right\} \qquad (2)$$

unde:

$\vec{i}$ şi $\overleftarrow{i}$ — sînt densităţile de curent ale reacţiei directe (catodice), respectiv inverse (anodice);

O_x — oxidant;

Red — reducător;

Z — numărul de electroni ce participă în reacție;
α — coeficient de transfer;
F — numărul lui Faraday;
K_1 și K_2 — constantele de viteză ale reacției directe și, respectiv, inverse, dependente de potențial;
K_1^0 și K_2^0 — constantele de viteză ale reacției directe și inverse, independente de potențial;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută;
ε — potențialul de electrod, măsurat în raport cu un electrod de comparație;
C_0, C_R — concentrația oxidantului, respectiv a reducătorului, la suprafața electrodului.

Pentru a nu complica relațiile matematice se va neglija influența stratului dublu electric. În consecință, C_0 și C_R vor reprezenta concentrațiile în vecinătatea electrodului, dar în afara stratului dublu (fig. 1).

La un potențial egal cu potențialul standard ε_r^0, se va obține $K_1 = K_2 = K_s$, iar relația (2) devine:

$$i_c = ZFK_s \left\{ C_0 \exp\left[\frac{-\alpha\, ZF\,(\varepsilon - \varepsilon_0^r)}{RT}\right] - C_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)\, ZF\,(\varepsilon - \varepsilon_r^0)}{RT}\right]\right\} \quad (3)$$

Din relațiile date se vede că valoarea constantei K_s nu depinde de potențial:

$$K_s = (K_2^0)^{\alpha}\,(K_1^0)^{1-\alpha} \quad (4)$$

Din această cauză, K_s este un parametru cinetic foarte important în aprecierea vitezei de reacție. În practică se preferă calcularea altui parametru cinetic, strîns legat de K_s, și anume curentul de schimb i_0, care se stabilește la potențial reversibil ε_r:

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0 \quad (5)$$

și va avea valoarea:

$$i_0 = ZFK_1^0\, C_0^0 \exp\left[\frac{-\alpha ZF\varepsilon_r}{RT}\right] = ZFK_2^0\, C_R^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)\, ZF\varepsilon_r}{RT}\right] \quad (6)$$

Printr-un calcul simplu se ajunge la relația:

$$i_0 = ZFK_9\, (C_0^0)^{1-\alpha}\,(C_R^0)^{\alpha}, \quad (7)$$

din care rezultă că valoarea curentului de schimb depinde de concentrație și, deci, nu poate caracteriza singură cinetica reacțiilor electrochimice. Acesta este motivul pentru care curentului de schimb i_0 i se mai asociază un alt parametru — coeficientul de transfer (α).

Trecînd de la constanta K_s la curentul de schimb, ecuația (3) va lua forma:

$$i_c = i_0 \left\{ \frac{C_0}{C_0^0} \exp\left[\frac{-\alpha ZF\,(\varepsilon - \varepsilon_r}{RT}\right] - \frac{C_R}{C_R^0} \exp\left[\frac{(1-\alpha) ZF\,(\varepsilon - \varepsilon_r)}{RT}\right]\right\} \quad (8)$$

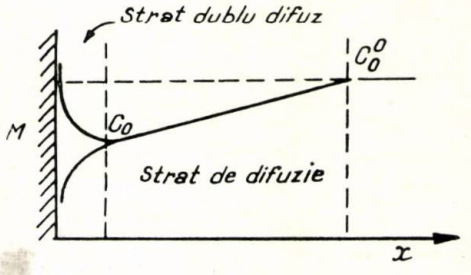


Fig. 1. Variația concentrației oxidantului și a reducătorului în stratul de difuziune și în stratul dublu de difuziune:

M — metal; C_0 și C_0^0 — concentrațiile oxidantului la suprafața electrodului și în masa de electrolit; x — distanța de la suprafața electrodului.

unde $|\varepsilon - \varepsilon_r| = \eta$ reprezintă supratensiunea.

Raportul $\frac{C_0}{C_0^0}$ și $\frac{C_R}{C_R^0}$ din relația (8) reprezintă polarizația de transfer de masă, iar termenii exponențiali — polarizația electrochimică. De asemenea, se precizează că i_c este de natură faradaică, el neincluzînd curentul de încărcare a stratului dublu electric.

2. Metode experimentale

Metodele de cercetare a cineticii reacțiilor de electrod din pilele de combustie se aplică atît electrozilor simpli (fire, discuri, sfere etc.), cît și electrozilor industriali (electrozi poroși). În prezent se consideră necesar ca cercetarea electrozilor industriali să fie precedată de o cercetare a electrozilor simpli confecționați din catalizatori (Pt, Rh, Au etc.). Rezultatele cercetărilor preliminare pot furniza indicații dacă este cazul să se studieze în continuare electrozii industriali impregnați cu catalizatorul respectiv. Reacțiile pentru care curentul de schimb și constanta de viteză sînt foarte mici arată că ele vor fi folosite cu mari dificultăți în pilele de combustie, indiferent de soluția constructivă adoptată. Se menționează faptul că majoritatea cercetărilor teoretice s-au efectuat pe electrozi de geometrie simplă. Totuși, trebuie arătat că aceste cercetări nu pot suplini pe cele efectuate pe electrozi poroși. Structura și modul de distribuire a catalizatorului în electrozii poroși influențează în mare măsură procesele de electrod. De aceea, pentru o caracterizare cît mai bună a unui electrod ce urmează să fie folosit într-o pilă de combustie este recomandabil să se aplice cele două faze de experimentare menționate.

Pentru determinarea experimentală a dependenței $i = f(\eta)$ se folosesc două grupe de metode: staționare și de relaxare.

Alegerea metodei de lucru depinde de vitezele fenomenelor de transport și de interfață. În cazul unei difuziuni lente, deci cînd apare o polarizație de concentrație mare, procesele de interfață sînt mai mult sau mai puțin mascate și, în consecință, sînt indicate metodele de relaxare care permit studierea sistemului într-un timp relativ scurt. Dacă polarizația de concentrație este mică și nu maschează procesele de interfață, se pot folosi metodele staționare [2, 3].

a. *Metode staționare*

Metodele staționare pot fi clasificate în două variante de bază: galvanostatice și potențiostatice.

În metodele galvanostatice se menține constant curentul de polarizare și se citește valoarea potențialului de electrod (fig. 2), în timp ce la metodele potențiostatice potențialul de electrod este constant, iar intensitatea este parametrul ce trebuie determinat (fig. 3).

În ambele grupe de metode trebuie determinat în prealabil potențialul reversibil al electrodului, adică valoarea potențialului înainte de polarizare. După aceasta se fixează o anumită valoare a curentului, respectiv a potențialului și se așteaptă ca mărimea ce trebuie determinată să se stabilească la o valoare practic constantă. În acest moment se efectuează citirea, după care sînt stabilite alte valori pentru curent și, respectiv, potențial.

Menținerea intensității la o valoare constantă se realizează cu o sursă de curent cît mai puternică (circa 100 V).

Metodele potentiostatice, în comparație cu cele galvanostatice, permit o cercetare mai completă a proceselor de electrod, dar reclamă o aparatură mai costisitoare.

Cu ajutorul datelor obținute experimental se trasează curbele de polarizare $\eta_i = f(i)$ care, în coordonate normale $\eta_i - i$ $\left(\text{dacă } \eta_i \ll \frac{RT}{zF}\right)$ sau semilogaritmice $\eta_i - \lg i$ $\left(\text{dacă } \eta_i \gg \frac{RT}{zF}\right)$, va lua forma unei drepte (fig. 4).

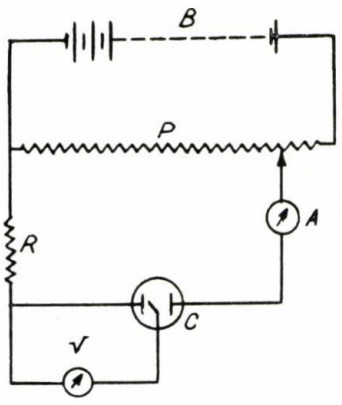


Fig. 2. Schema instalației pentru determinarea potențialelor de electrod prin metoda galvanostatică:
A — ampermetru; *B* — sursa de curent continuu; *C* — celulă; *P* — rezistență montată potențiometric; *R* — rezistență montată în serie; *V* — voltmetru electronic sau potențiometru.

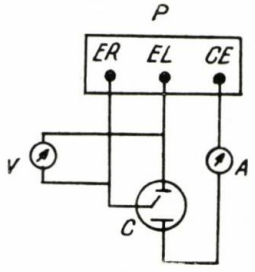


Fig. 3. Schema instalației automate pentru determinarea curenților de polarizare prin metoda potențiostatică:
A — ampermetru; *C* — celula; *ER* — electrod de referință; *EL* — electrod de lucru; *CE* — contraelectrod; *P* — potențiostat; *V* — voltmetru electronic.

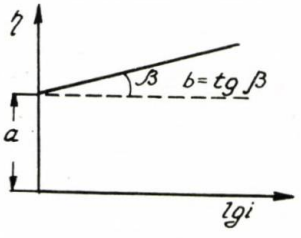


Fig. 4. Curba de polarizare în coordonate semilogaritmice.

Determinarea parametrilor cinetici (i_0, α) pe baza acestor drepte se face prin identificarea pantei și ordonatei la origină din grafic cu corespondenții lor din relația (8). Dacă viteza reacției electrochimice este foarte mică, iar difuziunea deosebit de rapidă, atunci:

$$\frac{C_O}{C_O^0} = \frac{C_R}{C_R^0} = 1 \qquad (9)$$

și relația (8) devine:

$$i_c = i_o \left\{ \exp\left(\frac{\alpha ZF\eta_i}{RT}\right) - \exp\left[\frac{-(1-\alpha)ZF\eta_i}{RT}\right] \right\} \qquad (10)$$

care în cazul $\eta_i \gg \frac{RT}{zF}$ ia forma unei drepte în coordonate semilogaritmice:

$$\lg i_c = \lg i_o + \frac{\alpha\ ZF}{2{,}3\ RT}\eta_i \qquad (11)$$

Prin identificarea termenilor *a* și *b* din figura 4 cu corespondenții lor din relația (11) se obțin valorile parametrilor cinetici α și i_0:

$$b = \frac{2{,}3\ RT}{\alpha\ ZF}\ ; \quad a = -b\ \lg i_o = \frac{2{,}3\ RT}{\alpha ZF}\lg i_o \qquad (12)$$

Metodele staționare pot fi folosite pentru determinarea parametrilor cinetici ai electrozilor de geometrie simplă, pentru care transportul de masă este rapid și perfect reproductibil. În cazul electrozilor poroși, condițiile menționate nefiind satisfăcute, metodele staționare nu pot fi aplicate pentru determinarea parametrilor cinetici. Totuși, aceste metode sînt folosite mult și pentru electrozi de geometrie complicată, ele furnizînd date prețioase cu privire la cinetica „globală" și mecanismul proceselor de electrod.

În continuare se dau cîteva rezultate obținute prin aplicarea metodelor staționare în cercetarea cineticii globale în pilele de combustie $H_2 - O_2$ de către J u s t i și colaboratorii săi [4]. Acest colectiv de cercetători a înlocuit metalele rare folosite în calitate de catalizatori pentru oxidarea hidrogenului cu nichelul Raney.

Pe baza curbelor de polarizare obținute prin metoda galvanostatică, ei au reușit să stabilească structura optimă a electrozilor, care le conferă cele mai bune caracteristici electrochimice. Astfel, unul dintre aspectele studiate cu ajutorul acestor curbe este

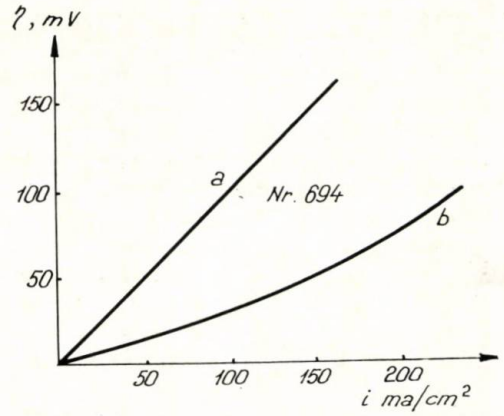


Fig. 5. Curbele de polarizare a electrozilor de nichel Raney:

a — electrodul neactivat electrochimic; *b* — electrodul activat electrochimic.

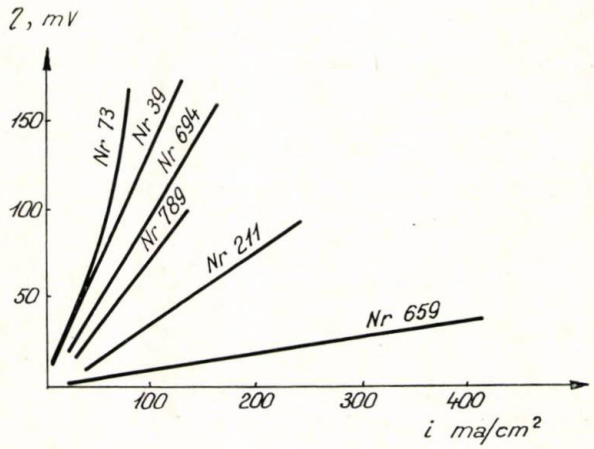


Fig. 6. Curbele de polarizare pentru diferiți electrozi de nichel Raney folosiți în pile H_2—O_2.

influența pe care o exercită activarea suplimentară la potențial controlat asupra polarizării electrodului (fig. 5) [5]. Așa cum rezultă din grafic, activarea are un efect favorabil, electrodul 2 prezentînd o supratensiune mai mică decît electrodul 1, pentru aceeași valoare a curentului.

Studiind fiecare parametru structural, s-a ajuns la o însemnată perfecționare a electrozilor pentru hidrogen, în sensul că a fost redusă polarizația de la 170 la 10 mV, pentru un curent de 80 mA/cm² (fig. 6).

Așadar, metodele staționare pot fi folosite cu succes pentru a stabili care electrod se va comporta mai bine, fără să se construiască o pilă pentru fiecare electrod cercetat. Neajunsul metodelor staționare constă în faptul că nu se poate determina cauza apariției polarizației (catalizator, transfer de masă etc.) și, în consecință, nu se știe asupra cărui factor trebuie intervenit pentru a îmbunătăți caracteristicile electrodului.

b. *Metode de relaxare*

Metodele de relaxare folosite pentru studierea cineticii reacțiilor rapide se găsesc astăzi în plin proces de dezvoltare. An de an apar noi variante cu o tehnică de lucru din ce în ce mai complicată.

Principiul acestor metode constă în urmărirea comportării electrodului într-o perioadă scurtă de timp (circa 10^{-5}s), după perturbarea stării de echilibru. Această perturbare poate fi realizată printr-o variație bruscă a potențialului sau a intensității curentului. Rezultatele experimentale obținute cu ajutorul metodelor de relaxare dau dependențe de tipul potențial — timp $\varepsilon = f(t)$ sau intensitate — timp $i = f(t)$.

După D a m a s k i n [6], metodele de relaxare pot fi clasificate în metode potențiostatice, galvanostatice și în curent alternativ.

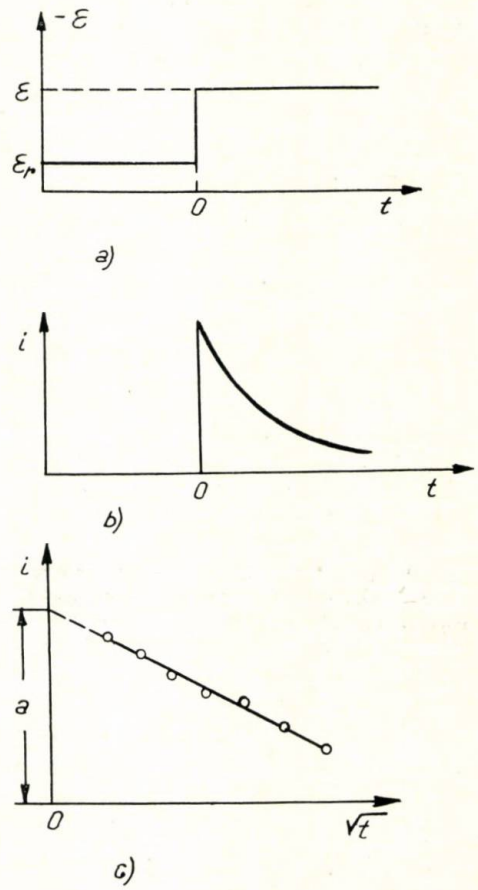


Fig. 7. Dependența potențialului și a intensității *i* în funcție de timp, în metoda potențiostatică de bază.

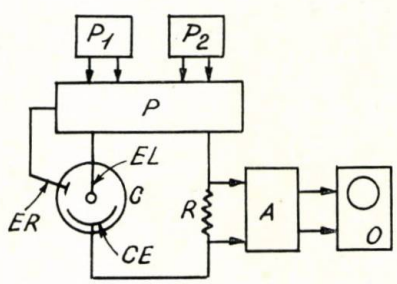


Fig. 8. Schema instalației potențiostatice folosite în metoda de relaxare:

A — amplificator; *C* — celulă; *CE* — contraelectrod; *EL* — electrod de lucru; *ER* — electrod de referință; *O* — osciloscop; *P* — potențiostat; P_1, P_2 — potențiometre; *R* — rezistență constantă.

Metode potențiostatice. Viteza unui proces electrochimic este determinată de viteza procesului de difuziune, proporțională cu $\sqrt{t}$, și de viteza reacției de electrod, independentă de timp. Cu cît timpul de electroliză este mai mic, cu atît viteza de difuziune va fi mai mare; pentru $t = 0$, curentul ar trebui să tindă spre infinit, dacă descărcarea ionilor ar fi instantanee. Practic, curentul atinge o valoare bine definită, determinată de viteza reacției de electrod.

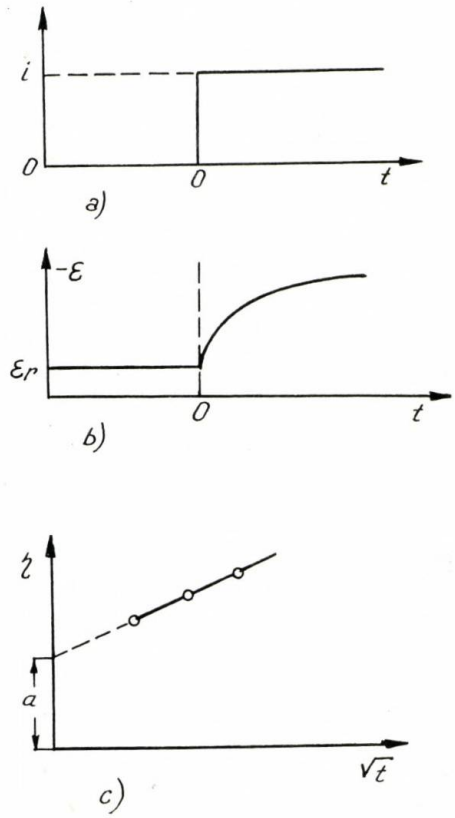


Fig. 9. Dependența intensității i și a potențialului în funcție de timp, în metoda galvanostatică de bază.

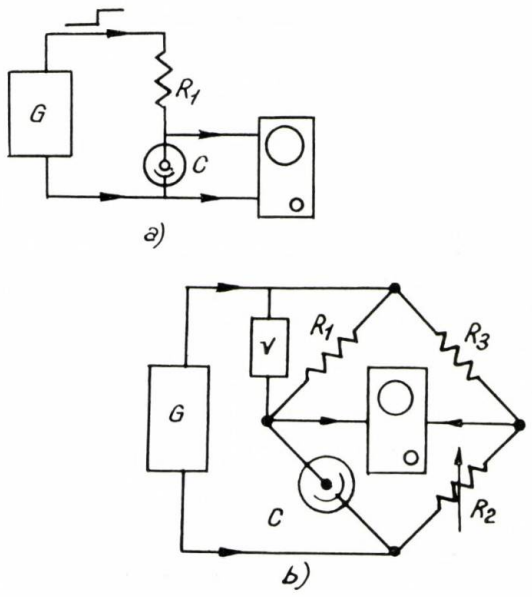


Fig. 10. Schema instalației galvanostatice folosite în metoda de relaxare fără compensarea căderii ohmice (*a*) și cu compensarea ei (*b*):
C — celulă; G — generator de impulsuri; R_1, R_3 — rezistențe constante; R_2 — rezistență variabilă; O — oscilograf; V — voltmetru.

Aceste considerații teoretice stau la baza metodei potențiostatice propusă în 1955 de Gerischer și Vielstich [7]. Ei au aplicat electrodului de lucru o treaptă de potențial (fig. 7 *a*) și au înregistrat variația curentului în timp (fig. 7 *b*). Dependența din figura 7 *b* reprezentată în coordonate $i - \sqrt{t}$ ia forma unei drepte (fig. 7*c*).

Schema de principiu a instalației experimentale este dată în figura 8. Potențiostatele folosite în această metodă sînt de o construcție specială, ele permițînd suprapunerea treptei de potențial într-un timp cît mai scurt. Acest fapt este deosebit de important, deoarece în tratarea matematică a acestei metode se consideră, pentru simplificare, că la $t > 0$, $\varepsilon_r \neq \varepsilon =$ const.

După determinarea experimentală a dreptei din figura 7 *c*, calcularea parametrilor cinetici se efectuează prin identificarea ordonatei la origină din grafic cu cea rezultată din calcul. Se menționează, însă, că rezolvarea ecuației (8) pentru acest caz este mult mai complicată, și de aceea autorii se rezumă numai la expresia finală:

$$i = -i_0 \frac{ZF\,(\varepsilon - \varepsilon r)}{RT}\left[1 - \frac{2f\,(D_0 \cdot D_R, C_0^0, C_R^0)}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t}\right] \quad (13)$$

unde D_0 și D_R sînt coeficienții de difuziune ai oxidantului, respectiv reducătorului.

Relația (13) este valabilă pentru $(\varepsilon - \varepsilon r) \leqslant 2-5$ mV și pentru perioade foarte scurte de variație a potențialului $[f_{(D_0,\ D_R, C_0^0,\ C_R^0)} \cdot \sqrt{t} \ll 1]$ și reprezintă în coordonate $i - \sqrt{t}$ o dreaptă a cărei ordonată la origine ($t = 0$) trebuie să fie egală cu cea obținută experimental. Din această egalitate se poate calcula valoarea curentului de schimb:

$$a = -i_0 \frac{ZF\,(\varepsilon - \varepsilon_x)}{RT} \quad (14)$$

Cunoscînd valoarea curentului de schimb pentru două concentrații diferite și ținînd seamă de ecuația (7) se obțin relațiile:

$$i_{01} = ZFK_s \left(C_{01}^0\right)^{1-\alpha} \left(C_{R1}^0\right)^{\alpha} \quad (15)$$

$$i_{02} = ZFK_s \left(C_{02}^0\right)^{1-\alpha} \left(C_{R2}^0\right)^{\alpha} \quad (16)$$

care prin împărțire și logaritmare permit calcularea coeficientului de transfer și, implicit, a constantei K_s.

În afară de varianta de bază, descrisă în tehnica experimentală, se mai folosesc și alte variante ale metodei potențiostatice [8, 9].

Metoda galvanostatică. Principiul metodei constă în deplasarea bruscă a curentului de polarizare de la valoarea zero la o valoare i, care se va menține constantă (fig. 9 *a*), și urmărirea variației potențialului într-un interval de timp foarte scurt (fig. 9 *b*, *c*) [10].

Schema de principiu a instalației este prezentată în figura 10 *a*. Pentru simplificare, contraelectrodul este în același timp și electrod de referință. Căderile ohmice ($I.\ R_{sol.}$) se pot înlătura prin montarea celulei într-o punte de compensare (fig. 10 *b*).

Dacă $\frac{R_1}{R_{sol.}} = \frac{R_3}{R_2}$, atunci căderea de tensiune din celulă va fi egală cu cea de pe rezistența R_2, și oscilograful înregistrează numai supratensiunea $\eta = -(\varepsilon - \varepsilon_r)$. Curentul ce străbate celula se determină prin măsurarea căderii de tensiune pe rezistența constantă R_1.

Pentru determinarea parametrilor cinetici este necesar, și în acest caz, să se stabilească ce formă va lua dependența $i = f(\eta)$ din ecuația (8) și să se identifice ordonata la origine din calcul cu cea obținută experimental (fig. 9 *c*).

Rezolvarea matematică a excuației (8) pentru metoda galvanostatică de bază duce, în final, la relația:

$$\eta = \frac{RT}{ZF} i \left[\frac{2 f (C_0^0, C_h^0, D_0, D_R}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{t} - \frac{RT \cdot f^2}{ZF} C_d + \frac{1}{i_0} \right] \quad (17)$$

unde C_d este capacitatea stratului dublu.

Dacă $\left| \frac{RTf^2}{ZF} \cdot C_d \right| \ll \left| \frac{1}{i_0} \right|$, din relația (17) și figura 9 *c* se obține curentul de schimb:

$$a = \frac{RT}{ZF} i \frac{1}{i_0} \quad (18)$$

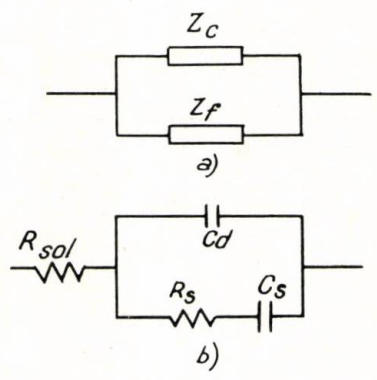


Fig. 11. Diferite circuite echivalente ale celulei electrochimice:
C_d – capacitatea stratului dublu; C_s – componența capacitivă a impedanței faradaice; R_s rezistența de polarizare; R_{sol} – rezistența soluției; Z_c – impedanța stratului dublu; Z_f – impedanța faradaică.

iar prin determinarea curentului de schimb la două concentrații diferite se pot determina α și K_s.

Relația (17) a fost dedusă pentru $t > 5 \cdot 10^{-5}$s și ea poate fi folosită în determinările cinetice numai dacă cel de-al treilea termen al parantezei, determinat de polarizația electrochimică, nu este prea mic în raport cu ceilalți doi termeni. Metoda se poate aplica la studiul reacțiilor cu $K_s \leqslant 1$ cm/s.

În afară de metoda galvanostatică de bază, se mai aplică și alte variante, ca: metoda galvanostatică ciclică și metoda galvanostatică cu dublu impuls [11, 12].

În metodele de relaxare, atît galvanostatice cît și potențiostatice, calculul matematic a fost făcut pentru supratensiuni mici $\eta \leqslant 2$—5 mV. Dacă se lucrează la supratensiuni mai mari, relațiile matematice sînt mai complicate, și calcularea lui i_0 și α devine mai laborioase.

Metode în curent alternativ. În cadrul acestor metode, determinarea impedanței faradaice este varianta cea mai folosită în cercetările de laborator. Principiul acestei metode constă în suprapunerea unei tensiuni alternative, de mică amplitudine (cîțiva milivolți), pe electrodul aflat la potențialul de echilibru. Curentul care va apărea în circuit va fi, de asemenea, sinusoidal și va avea aceeași frecvență cu tensiunea alternativă suprapusă la celulă. Acest curent alternativ poate trece prin interfața metal—soluție,el avînd o componentă faradaică, determinată de reacția de reducere sau oxidare, și una capacitivă, determinată de încărcarea sau descărcarea stratului dublu. Din aceste considerente rezultă că electrodul de studiat poate fi reprezentat ca două impedanțe legate în paralel (fig. 11 *a*).

Ținînd cont că impedanța reprezintă o rezistență și o capacitate legată în serie, iar impedanța stratului dublu nu depinde de frecvență, schema echivalentă poate fi simplificată (fig. 11 *b*). Instalația experimentală este prezentată în figura 12, ea avînd ca principal component o punte de curent alternativ [13].

Operația de compensare se efectuează cu ajutorul unei rezistențe (R_M) și capacități variabile (C_M), după care se trece la calcularea mărimilor R_s și C_c. Trebuie menționat faptul că în prealabil se determină parametrii C_d și $R_{sol.}$ prin folosirea unei soluții de electrolit indiferent. După compensarea punții se va obține, în această situație, $C_{M1} = C_d$ și $R_{M1} = R_{sol.}$

Calcularea parametrilor cinetici se face și în acest caz prin compararea rezultatelor experimentale cu tratarea teoretică a fenomenului. Aceasta din urmă, după un calcul complicat, duce, în final, la expresia:

$$R_s = \frac{RT}{ZFi_0} + \frac{RT \cdot f}{\sqrt{2}\, ZF} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (19)$$

care, comparată cu rezultatele experimentale, repre-

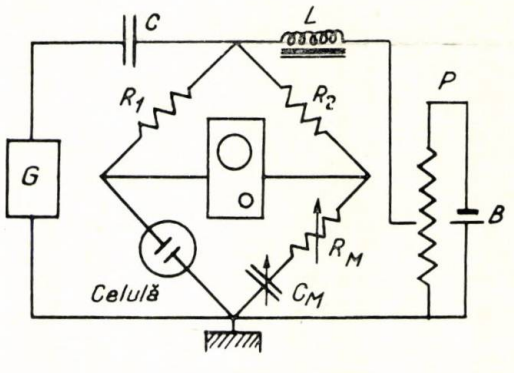


Fig. 12. Schema instalației pentru determinarea impedanței faradaice cu ajutorul unei punți de curent alternativ:
B – sursa de curent continuu; C – capacitate de separare; C_M – capacitate variabilă; G – generator de curent alternativ; L – inductanța; O – osciloscop folosit ca instrument de zero; P – rezistență montată potențiometric; R_1, R_2 – rezistențe constante; R_M – rezistență variabilă pentru compensare.

zentate într-o diagramă $R_s - \frac{1}{\sqrt{\omega}}$ (fig. 13), permit calcularea curentului de schimb:

$$a = \frac{RT}{ZFi_0} \tag{20}$$

Mai departe, ca și la celelalte metode, se determină curentul de schimb la mai multe concentrații, după care se calculează α și K_s.

Spre deosebire de metoda impulsurilor, metoda impedanței faradaice are o limită inferioară de aplicabilitate, adică reacțiile foarte încete nu pot fi studiate cu ajutorul ei. Aceasta este o consecință a faptului că un curent de schimb foarte mic determină o impedanță faradaică mare ($Z_f \gg Z_c$), și, ca urmare, impedanța determinată experimental va fi egală cu impedanța stratului dublu.

Calcularea valorii inferioare limită a aplicabilității metodei a dus la rezultatul $K_s \leqslant 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm/s.

Posibilitatea de extindere a metodelor de relaxare de la electrozi de geometrie simplă la electrozi poroși este legată de stabilirea, în prealabil, a unui model. În cele ce urmează, se dă un model de electrod de contact trifazic [14], reprezentat printr-o linie de transmisie RC, închisă prin rezistența R_s, egală cu rezistența globală de polarizare (fig. 14).

La adoptarea acestui model s-au admis următoarele simplificări:

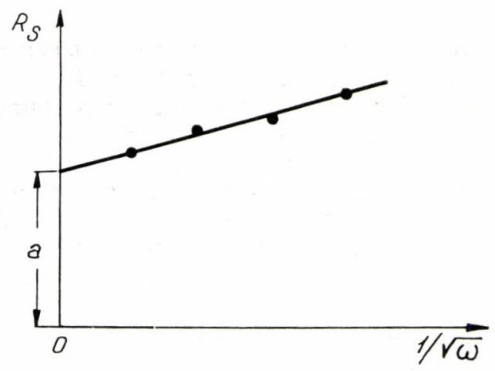


Fig. 13. Dependența rezistenței de polarizare determinată experimental și frecvența curentului alternativ.

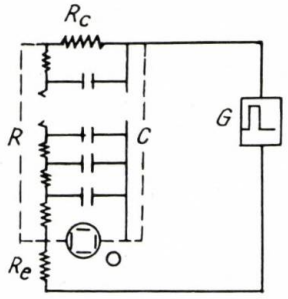


Fig. 14. Reprezentarea unui electrod poros cu contact trifazic printr-o linie de transmisie RC:

C — capacitatea totală a stratului dublu; G — generator de impulsuri; O — osciloscop; R — rezistența electrolitului în pori; R_e — rezistența electrolitului în afara porilor; R_s — rezistența de polarizare.

— sistemul poate fi descompus în elemente constitutive (pori);

— un por poate fi asimilat cu un electrod monotubular (cilindric);

— sistemul admite un circuit electric echivalent.

Ecuațiile caracteristice pentru acest sistem, la tensiune V și intensitate I, într-un punct x al liniei, vor fi:

$$\frac{\partial V_{(x,t)}}{\partial x} = -\frac{R}{l} I_{(x,t)} \tag{21}$$

$$\frac{\partial I_{(x,t)}}{\partial x} = -\frac{C}{l} \cdot \frac{\partial V_{(x,t)}}{\partial t} \tag{22}$$

sau:

$$\frac{\partial^2 V_{(x,t)}}{\partial x^2} = \frac{RC}{l^2} \cdot \frac{\partial V_{(x,t)}}{\partial T} \tag{23}$$

$$\frac{\partial^2 I_{(x,t)}}{\partial x^2} = \frac{RC}{l^2} \cdot \frac{\partial I_{(x,t)}}{\partial t} \tag{24}$$

Aplicînd un impuls galvanostatic de amplitudine I_0 în origine ($x = 0$) și măsurînd potențialul în acest punct, după o serie de calcule se ajunge la relațiile:

$$V_{(x,t)} = 2I_0 \sqrt{\frac{RT}{\pi C}} \tag{25}$$

și:

$$V_{(0_\infty} = I_0 (R + R_s) \tag{26}$$

Pentru un impuls potențiostatic V_0, în condiții similare, se găsește:

$$I_{(0,t)} = V_0 \sqrt{\frac{C}{\pi RT}} \tag{27}$$

și:

$$I_{(0,\infty)} = \frac{V_0}{R + R_s} \tag{28}$$

Curbele experimentale $V = f(t)$ sau $I = g(t)$ asociate cu relațiile date dau posibilitatea determinării rezistenței globale de polarizare $\left(R_s = \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}i}\right)_{i \to o}$ și a capacității totale. Aceste mărimi, chiar dacă nu permit calcularea parametrilor α și i_0, pot da o ideie precisă despre desfășurarea ansamblului de procese care constituie reacția de electrod studiată.

Relațiile (21—24) sînt evident valabile numai pentru modelul adoptat mai sus, ele luînd altă formă în cazul schimbării acestuia.

II. CERCETAREA STRUCTURII ELECTROZILOR POROȘI

1. Considerații generale

Unitățile cu pile de combustie aplicate în practică funcționează cu electrozi poroși. Acești electrozi, datorită suprafeței active foarte mari, furnizează curenți convenabili la pierderi acceptabile de tensiune cauzate de polarizație.

Conform cu modul de funcționare, electrozii poroși pot fi clasificați în două grupe: electrozi complet

imersați în electrolit (toți porii sînt umpluți cu electrolit) și electrozi cu o față în contact cu electrolitul și cealaltă față în contact cu o fază gazoasă (combustibil sau aer).

Cercetarea electrozilor poroși urmărește determinarea, mai ales, a porozității și a suprafeței interioare a porilor. De regulă, mai frecvente sînt determinările de porozitate decît cele de suprafață totală a porilor, din următoarele considerente:

— Cunoașterea porozității (raze, volum total, distribuția porilor) permite și calcularea suprafeței interioare a porilor;

— Cunoașterea suprafeței interioare a porilor prezintă interes practic numai pentru cazurile în care masa poroasă este în același timp și catalizator. În realitate, electrozii cei mai răspîndiți sînt aceia în care catalizatorii se depun în cantități mici pe suprafața interioară a porilor, fără a o acoperi în întregime.

— În cazul electrozilor de gaz, suprafața care influențează caracteristicile electrozilor este suprafața de contact trifazic (gaz — electrolit — catalizator) și ea nu este întotdeauna proporțională cu suprafața totală interioară a porilor.

Trebuie menționat faptul că porii nu sînt toți de aceeași mărime. Din această cauză, se obișnuiește ca ei să fie clasificați în două grupe: macropori cu diametrul mai mare de 350 Å și micropori cu diametrul mai mic de 350 Å. Microporii sînt deosebit de importanți, deoarece ei contribuie cel mai mult la creșterea suprafeței interioare a electrozilor și, prin aceasta, la determinarea caracteristicilor electrochimice ale electrozilor.

Pentru caracterizarea structurii poroase se pot întrebuința următoarele metode: microscopică, introducerea de mercur, condensarea capilară, absorbția de raze X și măsurători de permeabilitate.

2. Metoda microscopică

Această metodă constă în observarea cu microfotografii realizate, fie cu microscopul optic [15], fie cu microscopul electronic [16].

În figura 15 este dată microfotografia unui electrod secționat obținută la o mărire de 100 000 de ori, cu microscopul electronic. Electrodul a fost preparat prin fixarea unui amestec de teflon și platină neagră (catalizatorul) pe o rețea de nichel. Zonele negre reprezintă aglomerațiile de platină, iar cele albe — teflonul și porii propriu-ziși. Spațiile fine dintre particulele de platină formează microporii, deoarece sînt mai mici decît valoarea medie de 0,2 μ. Spațiile mari dintre aglomerațiile de platină sînt parțial umplute cu aglomerații de teflon.

Prin această metodă se pot decela pori mai mari de 1 μ cu microscopul optic și mai mari de 15 Å cu microscopul electronic.

Deși determinarea porozității totale este, în principiu, posibilă pentru metale poroase, procedeul de integrare a suprafeței porilor într-o microfotografie este așa de greu, încît metoda nu a depășit sfera investigațiilor calitative.

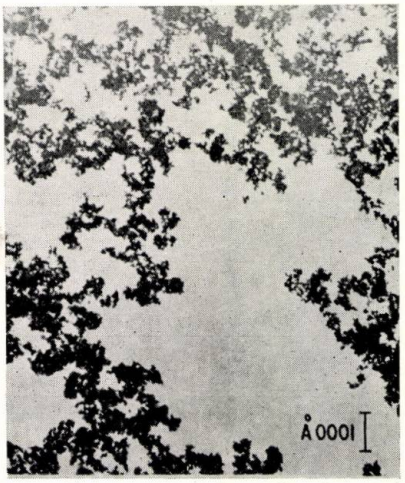


Fig. 15. Microfotografia electronică a secțiunii unui electrod de teflon-platină neagră; 100 000 X.

3. Metoda cu mercur

Metoda se bazează pe relația ce există între presiunea exercitată asupra mercurului și cantitatea de mercur ce pătrunde în corpurile poroase:

$$p = -\frac{2\sigma \cos \theta}{r} \tag{29}$$

unde:

p este presiunea cu care se apasă asupra mercurului;
σ — tensiunea superficială a mercurului;
θ — unghiul de contact între mercur și materialul care formează peretele porului;
r — raza porului cilindric.

Volumul de mercur V ce pătrunde în pori cu creșterea presiunii se determină experimental. Funcțiile de distribuție ale volumului $[V_{(x)}]$ și ale suprafeței $[S_{(n)}]$ porilor în funcție de raze vor fi date de relațiile:

$$V_{(r)} = \frac{dV}{dr} \; ; \; S_{(r)} = \frac{ds}{dr} = \frac{2}{r} \cdot \frac{dV}{dr} = -\frac{2P}{r^2} \cdot \frac{dV}{dp} \tag{30}$$

Construcția aparatelor cu care se fac determinările (porozimetre) depinde, în mare măsură, de mărimea razelor porilor. Luînd în considerație acest fapt, porozimetrele se clasifică în trei grupe: porozimetru de presiune joasă (pentru raze mari), porozimetru de presiune mare (pentru raze mici) și bombe porozimetrice de presiuni foarte mari (pentru raze foarte mici).

În cele ce urmează se descrie un porozimetru de presiune joasă [17], a cărui schemă este dată în figura 16.

La începutul experienței, prin deschiderea robinetelor *3*, *6* și *7* și închiderea robinetului *2*, se creează vid în sistem (10^{-3} mm Hg). După aceea, se deschide robinetul *2*, lăsînd mercurul conținut în rezervorul *1* să urce deasupra robinetului *7* pînă la indicatorul *8*. În felul acesta se umple cu mercur atît cavitatea *5*, în care se găsește corpul poros supus experimentării, cît și tubul capilar *6*, la care se citesc variațiile de volum. Cu ajutorul robinetelor *4* și *7* se poate crea o anumită presiune în sistem, după care se citește

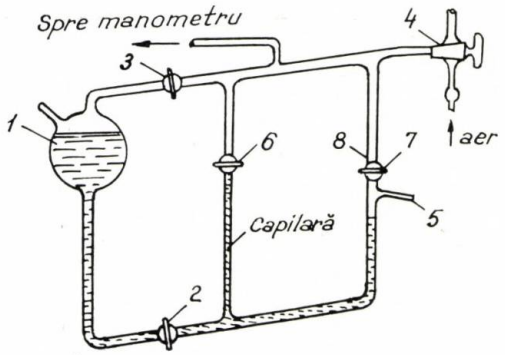


Fig. 16. Schema porozimetrului cu mercur de presiune joasă.

variația nivelului de mercur datorită pătrunderii acestuia în pori. Cunoscînd această variație, se calculează apoi volumul total al porilor, aplicînd relația:

$$V = \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{\Delta h}{m} = K \cdot \frac{\Delta h}{m} \qquad (31)$$

unde:

d este diametrul, capilarei;
Δh — variația înălțimii mercurului în capilară;
m — greutatea probei.

Repetînd experiențele pentru mai multe presiuni, se poate trasa curba dependenței dintre volumul porilor și raza lor, aceasta calculîndu-se după relația (29), în care p este presiunea indicată de manometru.

Porozimetria cu mercur se folosește, de obicei, pentru pori cu raze de 100 Å.

Principalul dezavantaj al metodei cu mercur constă în caracterul ei distructiv. Electrozii folosiți la determinări de porozitate nu mai pot fi utilizați pentru alte investigații, deoarece, pe de o parte, este greu de scos mercurul din porii foarte mici, iar pe de altă parte urmele lăsate de mercur, precum și modificările provocate de prezența lui îndelungată în pori pot afecta sensibil caracteristicile electrochimice ale electrodului. Alt dezavantaj constă în faptul că mercurul nu poate fi folosit în cazul corpurilor poroase care conțin metale cu tendințe mari de amalgamare (de exemplu argintul).

4. Metoda condensării capilare

Metoda condensării capilare se aplică pentru structuri poroase cu $r < 600$ Å, cînd se folosește azotul în calitate de gaz absorbit [18]. Distribuția mărimii porilor se bazează pe presupunerea că porii sînt cilindrici și pe derivarea Wheeler a expresiei:

$$V_p - V_a = \pi \int_{r_c}^{\infty} (r - d) \cdot L \cdot dr \qquad (32)$$

unde:

V_p este volumul total al porilor;
V_a — volumul straturilor absorbite pe pereții porilor;
d — grosimea stratului absorbit;
L — lungimea totală a tuturor porilor cu raza r pe unitatea de greutate a absorbantului;
r_c — raza critică a porilor sub care toți porii sînt complet umpluți de gazul absorbit sau condensat.

Metoda are avantajul că măsurătorile nu duc la distrugerea probelor.

5. Metoda cu raze X (radiografică)

Această metodă, în raport cu metoda cu mercur, pe lîngă caracterul ei nedistructiv în determinarea porozității, permite și aprecierea următorilor parametri: repartiția catalizatorului în pori, localizarea fazelor (gazoasă și lichidă) într-un electrod în funcție de orientarea preferențială a porilor.

Metoda a fost aplicată prima dată în anul 1962 de către Bonnemay, Bronoel, Levart și Pesterbe [19].

În funcție de porozitate, iradierea folosită trebuie să fie suficient de penetrantă pentru materialul supus experimentării. Pentru localizarea unui catalizator pe un suport, iradierea trebuie să fie puternic absorbită de către catalizator și foarte puțin de către suport. Un astfel de caz îl prezintă suporturile din carbon pentru majoritatea metalelor.

Instalația folosită pentru această metodă este prezentată în figura 17.

Pentru o bună înregistrare, proba (electrodul) este fixată între placa fotosensibilă și o fereastră de plumb, care elimină difuziunea laterală.

Porozitatea totală este dată de relația:

$$Pt = 1 - \frac{\ln \frac{I_0}{I}}{\lambda \cdot x} \qquad (33)$$

unde:

P_t este porozitatea totală;
I_0 — intensitatea razelor X fără probă;
I — intensitatea razelor X cu proba poroasă;
λ — coeficientul de absorbție liniară;
x — grosimea măsurată a probei poroase.

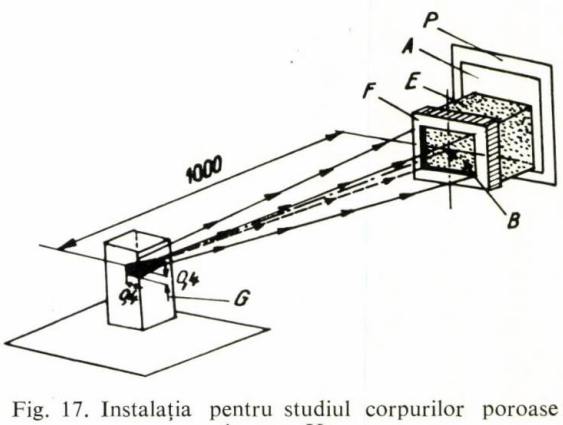


Fig. 17. Instalația pentru studiul corpurilor poroase în raze X:

A — ecran de aluminiu; *B* — planul de intrare a razelor X; *E* — electrodul poros; *F* — fereastră din plumb; *G* — generatorul de raze X; *P* — placa fotosensibilă.

Orientarea preferențială a porilor poate fi ușor pusă în evidență prin compararea a trei clișee obținute prin iradierea probei din direcții diferite.

Cu ajutorul metodei radiografice s-a studiat repartiția depunerii pe cale electrochimică a argintului din băi de cianură pe electrozi din cărbune poros. Concluzia la care s-a ajuns a fost că depunerea de argint se localizează numai în zona marginală.

6. Metoda permeabilității

Porozitatea totală Pt poate fi determinată și pe baza măsurătorilor de permeabilitate, folosind curgerea unui gaz inert prin structura poroasă [20].

Pentru calcul se folosește relația:

$$Pt = 1 - \frac{Vt}{Va} \tag{34}$$

unde:

V_a este volumul aparent al probei poroase;

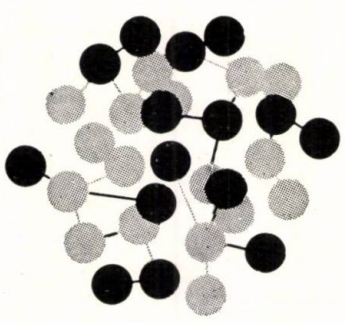
Vt — volumul real, adică volumul aceleiași cantități de material fără pori.

Volumul real se calculează ținînd seamă de volumul de gaz ce trece prin proba experimentală.

Metoda se poate aplica pentru structurile cu pori deschiși.

Bibliografie

1. Breiter, M. W. Electrochemical Processes in Fuel Cells, Springer, Berlin, 1969.
2. Delahay, P. New Instrumental Methods in Electrochemistry, Intersc. Publ. Inc., New York, 1954.
3. Vetter, K. J. Elektrochemische Kinetic, Springer, Berlin, 1961.
4. Justi, E., și Winsel, A. Kalte Verbrennung, Franz Steiner Verlag GMBH Wiesbaden, 1962.
5. Frirse, K. H., Justi, E., Scheibe, W. și, Winsel, A., Patent R. F. G. R22403 IV a/12g.
6. Damaskin, B. B. The pinciples of current methods for the study of electrochemical reactions, McGraw-Hill book Company, New York 1967.
7. Gerischer, H. și Vielstich, W, În: Z. Phys. Chem., N. F., nr. 3, 1955, p. 16, și nr. 3, 1955, p. 10.
8. Vielstich, W., și Delahay, P. În: J. Am. Chem. Soc. **79**, nr. 9, 1957, p. 1874.
9. Smit, W. M., și Wijnen, M. D. În: Rec. trav. chim., **76**, nr. 5, 1960, p. 203.
10. Berzins, T., și Delahay, P. În: J. Am. Chem. Soc., **77**, nr. 24, 1955, p. 6448.
11. Wijnen, M. D. și Smit, W. M. În: Rec. trav. chim., **79**, nr. 22, 1960, p. 203.
12. Gerischer, H., și Krause, M. În: Z. phys. Chem., N.F., nr. 10, 1957, p. 264.
13. Grahame, D. C. În: J. Electrochem. Soc., **99**, nr. 12, 1952, p. 370C.
14. Bonnemay, M., Bronöel, G., Levart, E., Pilla, A., și Poirier, E. Les piles a combustible, A., și Poirier, E. Les piles a combustible, Technip, Paris, 1965, p. 48.
15. Niedrach, L. W., și Alford, H. R. În: J. Electrochem. Soc. **112**, nr. 1, 1965, p. 117.
16. Lasko, W. R., și Mc. Carthy, G. P. În: Analyt. Chem., **38**, nr. 5, 1966, p. 894.
17. Davtian, O. K. Toplivnie elementi, izd. Nauka, Moscova, 1964, p. 49.
18. Weissman, E. Y. În: J. Electrochem. Soc. **114**, nr. 7, 1967, p. 659.
19. Bonnemay, M., Bronöel, G., Levart, E., și Peslerbe, G. În: J. Electrochem. Soc. **111**, nr. 2, 1964, p. 265.
20. Austin, L., Satish Almau la. În: J. Electrochem. Soc., **114**, nr, 9, 1967, p. 927.



Am reținut pentru dumneavoastră...

Excedentele de capacități de producție create în industria chimică din S.U.A. în ultimii doi ani, scăderea prețurilor de vînzare a unor produse chimice la limita posibilă numai pentru instalații folosind capacități mari și tehnologii moderne, precum și dezvoltarea producției de produse chimice în alte țări în ritmuri foarte susținute au creat în industria chimică din S.U.A. o oarecare dezorientare, care a generat elaborarea de noi studii de prognoză privind volumul producției acestei ramuri pe perioada 1971—1980.

Dintre acestea, cele mai interesante sînt studiul de prognoză elaborat de departamentul de stat pentru comerț, precum și Marketing Guide to the Chemical Industry, elaborat de C. H. Kline. Principalele prevederi ale primei lucrări sînt indicate în tabela 1, iar ale celei de-a doua lucrări în tabela 2, cifrele reprezentînd valoarea producției în milioane dolari. Din examinarea celor două studii de prognoză rezultă că primul studiu este mai puțin optimist decît cel de-al doilea, pe ansamblul grupelor de produse analizate primul studiu

Tabela 1

Produsul	1967	1971	1980	Creștere medie anuală 71—80%
Total industria chimică și industrii înrudite	42 470	53 500	90 000	+6,0
Produse de bază	14 044	17 800	31 300	+6,6
din care:				
Clor și alcalii	705	—	1 300	+5,0
Gaze industriale	590	—	—	÷
Materii prime și produse intermediare ciclice	1 586	—	2 050	+6,0
Pigmenți anorganici	549	700	—	÷
Produse organice	6 417	8 600	16 800	+8,0
Produse anorganice	4 197	—	7 400	+5,0
Materiale plastice și rășini	3 501	5 100	12 000	+10,0
Medicamente	5 246	7 700	15 400	+8,0
Săpunuri și detergenți	2 609	3 300	5 300	+5,6
Îngrășăminte	1 199	1 890	3 000	+5,0

Tabela 2

Produsul	1967	1975	1980	Media anuală între 1969 și 1980, %
Total industria chimică	31 128	53 855	74 460	6,9
Produse chimice de bază și intermediari	12 194	21 310	29 650	6,9
din care:				
Produse organice	6 960	13 500	20 000	8,1
Produse anorganice	4 318	6 200	7 400	4,3
Gaze industriale	568	1 100	1 650	8,5
Produse de origine vegetală	211	325	350	2,2
Acizi grași	117	165	250	6,1
Polimeri și aditivi	8 927	16 640	22 625	6,9
din care:				
Materiale plastice	4 529	9 000	12 500	7,9
Fibre chimice	2 643	4 850	6 500	6,1
Cauciuc sintetic	1 006	1 500	1 850	4,0
Plastifianți	314	550	800	7,5
Auxiliari pentru cauciuc	152	240	290	4,4
Auxiliari pentru materiale plastice	105	210	325	9,1
Îngrășăminte	2 742	3 250	4 750	6,8
Antidăunători	962	2 000	2 800	9,0
Reactivi și medicamente	1 064	1 715	2 180	5,3
Coloranți	1 060	1 580	1 925	3,9
din care:				
Pigmenți anorganici	594	840	1 000	3,4
Coloranți organici	486	740	925	4,4
Cleiuri	512	850	1 150	6,3
Catalizatori	113	230	350	8,7

prevăzînd o creştere a producţiei de la 48,7 miliarde dolari, în 1969, la 90 miliarde dolari, în 1980, creştere ce indică un indice mediu anual de 6%, în timp ce în cel de-al doilea studiu se prevede, în aceeaşi perioadă, pentru grupele analizate o creştere a producţiei de la 35,8 miliarde dolari la 74,5 miliarde dolari, ceea ce indică un indice mediu anual de 6,9%.

Chiar dacă indicii de dezvoltare pe sectoare nu sînt identici în cele două studii se pot desprinde tendinţe comune. În acest sens este de semnalat faptul că industria materialelor plastice cunoaşte un indice de creştere al producţiei mai mare decît cel al întregii industrii chimice.

Într-o situaţie similară apare şi industria de antidăunători. În schimb, industria de pigmenţi anorganici şi chiar de coloranţi organici cunoaşte indici de creştere mai mici decît cei medii ai întregii industrii chimice.

Îngrăşămintele chimice prezintă indici de creştere puţin inferiori indicilor medii de creştere a întregii industrii chimice.

Un alt aspect ce trebuie de asemenea semnalat este cel al creşterii volumului producţiei produselor chimice organice, care va cunoaşte indici anuali de creştere superiori celor medii ai întregii industrii, faţă de creşterea volumului producţiei produselor anorganice, al cărei indice mediu anual este inferior indicelui mediu al creşterii întregii industrii chimice.

Volumul investiţiilor acordate industriei chimice din ţările capitaliste este estimat în ultimul timp la 10—13 miliarde dolari anual, sumă ce reprezintă în medie 20% din volumul total al investiţiilor destinate industriilor prelucrătoare. Ceea ce caracterizează în epoca actuală investiţiile din industria chimică este faptul că investiţia specifică creşte continuu, ca urmare a creşterii continue a complexităţii instalaţiilor şi a echipării acestora cu aparatură electronică şi, în ultimul timp, şi cu calculatoare.

Necesitatea realizării şi amortizării investiţiilor într-un timp cît mai scurt, precum şi înalta specializare a uzinelor constructoare de utilaje şi de echipamente duc la situaţia ca la realizarea unei instalaţii să fie necesară colaborarea a sute de firme, a căror coordonare a generat funcţia de furnizor general, care, de cele mai multe ori, a concentrat în mîinile sale întreaga activitate de proiectare şi de punere în funcţiune în condiţii optime a noilor instalaţii.

Primele societăţi de engineering care concep, livrează şi pun în funcţiune noile instalaţii au avut ca profil iniţial industria de prelucrare a ţiţeiului şi a gazelor. Ulterior, acestea şi-au lărgit profilul şi asupra industriei chimice.

Pe linie de export, activitatea de engineering prezintă multe avantaje, întrucît prin ea se canalizează o mare parte din exportul de utilaje, precum şi exportul de experienţă şi de activitate tehnică. Veniturile rezultate din activitatea de engineering variază între 10 şi 30% din costul instalaţiilor tehnologice, din care în medie 20% pentru întreprinderi chimice şi 10% pentru cele de prelucrare a ţiţeiului. Sînt unele cazuri în care costul licenţelor şi al know-how-ului poate să ajungă pînă la 10% din valoarea furniturii, al documentaţiei de proiectare pînă la 15%, iar de restul serviciilor de inginerie pînă la 15%. În această situaţie, chiar dacă firma de engineering nu livrează, respectiv nu exportă, nici un utilaj, valoarea exportului activităţii sale se ridică la sume importante.

Activitatea firmelor de engineering creşte continuu în ţările capitaliste. În anul 1970, revista engleză Chemical Age a solicitat 130 de firme de engineering, din ţările capitaliste, care au comunicat faptul că volumul contractelor atinge 4,5 miliarde lire sterline pentru 900 de instalaţii, din care 659 instalaţii, în valoare de 3,6 miliarde lire, sînt în faza de construcţie.

Volumul contractelor de export pentru instalaţii chimice şi de prelucrare a ţiţeiului pentru primele 10 firme de engineering din lumea capitalistă a atins următoarele valori (mil. lire):

Fluor Corp. (S.U.A.)	270
Bayer (S.U.A.)	266
SNAM — Projetti (Italia)	244
Foster Wheeler (S.U.A.)	255
Ralph Parsons (S.U.A.)	204
Badger (S.U.A.)	184
Kellogg (S.U.A.)	198
Lummus (S.U.A.)	187
Stowne and Whebster (S.U.A.)	168
Lurgi (R. F. a Germaniei)	149

Din analiza acestor valori rezultă faptul că 80% din volumul instalaţiilor exportate aparţin unor firme cu capital american. Ţările în curs de dezvoltare depun o activitate sistematică de limitare a importurilor de utilaje prin dezvoltarea unei industrii proprii de utilaj chimic. Astfel, în cazul Indiei, firmele străine de engineering ţin seama de posibilităţile de execuţie ale uzinelor indiene.

Firmele americane de engineering concurează pe cele europene în domeniul industriei petrochimice şi al îngrăşămintelor minerale, în timp ce firmele europene le concurează pe primele pentru fibre sintetice şi unele produse anorganice.

Din totalul contractelor pentru instalaţii destinate industriei chimice, încheiate de principalele ţări capitaliste, ponderea exportului, exprimată în procente din volumul total al contractelor, precum şi repartiţia beneficiarilor pe continente sînt indicate în tabela 1, pentru situaţia de la mijlocul anului 1970.

Tabela 1

Ţara furnizoare	Număr total de contracte	Din care, pentru:				%, din valoarea contractelor la export
		Europa Occidentală	America Latină	Orient Apropiat şi Mijlociu	Orientul Îndepărtat	
S.U.A.	2 357	987	737	126	13	52,5
R. F. a Germaniei	618	159	32	123	60	13,7
Anglia	439	34	36	72	81	9,8
Franţa	355	21	34	180	—	7,4
Italia	317	—	54	135	—	7,0
Japonia	273	—	24	61	73	6,1
Belgia	69	30	—	15	—	1,5

În politica economică a S.U.A., exportul de capital constituie un factor principal pentru acapararea pieţelor străine. În cadrul acestei acţiuni, industria chimică ocupă un loc important.

În cursul perioadei 1960—1969 activitatea de export a firmelor de engineering nord-americane s-a concentrat în proporţie de aproape 50% pe pieţele ţărilor dezvoltate din punct de vedere industrial, în Europa Occidentală şi în Japonia, în timp ce în R.F. a Germaniei acest indicator atinge 39%, în Italia 34% şi în Anglia 19%. În America Latină şi în Canada, în perioada 1960—1966, companiile din S.U.A. au achiziţionat 85% din contracte, în timp ce în ţările vest-europene aceleaşi companii au achiziţionat numai 70%.

Un indicator folosit destul de des pe piaţa capitalistă pentru estimarea activităţii firmelor de engineering îl constituie valoarea medie a contractului unei instalaţii destinate exportului. Pentru perioada 1960—1966, valoarea medie a unui contract a fost de 3,8 mil. dolari în S.U.A. faţă de 2,7 mil. dolari în cazul companiilor vest-europene, sau de 2,3 mil. dolari cît este apreciată a fi media pe întreaga piaţă capitalistă. Dintre ţările vest-europene, numai Italia a realizat o valoare medie de 3,4 mil. dolari datorită experienţei firmelor italiene de engineering de a realiza instalaţii de prelucrare a ţiţeiului.

Costul contractului este de cele mai multe ori direct proporţional cu volumul de ore-om consumate în proiectare. În S.U.A., de exemplu, pentru proiectarea unei uzine chimice a cărei valoare este de 20 mil. dolari volumul de ore de proiectare şi inginerie este estimat de la 250 000 h. În Europa de vest, pe baza datelor publicate, acest indicator este şi mai mare. Datorită acestei corelări, firmele de engineering mai mici nu pot încheia contracte cu valori importante, din lipsă de capacitate de proiectare.

Avantajul principal al marilor companii de engineering din S.U.A., în comparaţie cu cele vest-europene sau japoneze, constă în faptul că primele posedă reţele vaste de filiale sau de firme afiliate peste hotare. Astfel, în Anglia, din cele zece mari întreprinderi de engineering, şase sînt filiale ale unor companii din S.U.A. (Kellogg, Foster Wheeler, Badger, Fluor, Ralph Parsons şi Stowne and Whebster) şi numai patru sînt de origine engleză (Power Gas, Simon-Carves, Jone Brown şi Mathews Hall).

Conform unor date recent publicate, volumul comenzilor primelor şase firme la 1 octombrie 1970 a fost de 251 mil.

lire sterline, în timp ce al ultimelor patru de numai 119 mil. lire sterline. Chiar şi concernul britanic I.C.I. transmite majoritatea contractelor filialelor firmelor americane de engineering. Firmele engleze de engineering se află în această poziţie de inferioritate datorită numărului mai redus de licenţe şi know-howuri pe care acestea le posedă în comparaţie cu firmele americane.

Preluînd această experienţă, o serie de companii vest-europene de inginerie chimică au început să înfiinţeze filiale în afara teritoriilor lor. Astfel, companiile engleze Humphrey and Glasgow şi Power Gas au deschis filiale în India şi în alte ţări aparţinînd comunităţii britanice de naţiuni, iar firma franceză Technip are o filială în Argentina.

În ultimii ani, firmele vest-europene de engineering şi-au deschis filiale şi în S.U.A., direct sau împreună cu firme americane de specialitate. Astfel de întreprinderi „surori" au fost deschise în S.U.A. de către companiile engleze Simon Carves, şi Power Gas, de firma italiană SNAM-Projetti şi de firma vest-germană F. Uhde.

În ţările vest-europene, o altă formă de rezistenţă la concurenţa nord-americană o constituie cooperarea dintre diferite firme, un exemplu în acest sens fiind crearea companiei Wickers-Zimmer, în urma preluării de către firma britanică Wickers-Armstrong a firmei vest-germane Zimmer, noua companie construind în numai cîţiva ani peste 200 de întreprinderi ce produc fibre sintetice. În prezent, în profilul acestei companii figurează peste 20 de instalaţii chimice diferite, ea dispunînd de uzine constructoare de utilaj în R.F. a Germaniei, Anglia, Australia, Canada şi India şi de un centru de cercetare amplasat la Frankfurt pe Main, cu 1400 de salariaţi şi cu un volum de cheltuieli pentru cercetare şi dezvoltare ce atinge 15% din volumul total al vînzărilor. Compania Wickers-Zimmer construieşte instalaţii şi pentru mari companii nord-americane, ca Allied Chemicals, Dow şi altele. Pentru extinderea activităţii sale, compania Wickers-Zimmer a achiziţionat o compania italiană producătoare de poliesteri, pe care a transformat-o într-o bază experimentală şi de pregătire a cadrelor viitorilor beneficiari, şi a înfiinţat şi la Tokio o filială pentru proiectarea de instalaţii pentru producţia de fibre sintetice, materiale plastice şi alte chimicale.

În ţările vest-europene, în afara firmelor de engineering care efectuează întregul complex de lucrări legate de construcţia instalaţiilor chimice pe un profil larg de produse, mai există şi firme specializate pe profil mai îngust, cum sînt Chemiebau din R.F. a Germaniei şi Krebs din Franţa, care se ocupă în principal de proiectarea instalaţiilor de acid sulfuric.

Este interesant de semnalat modul în care au fost create firmele de engineering în ţările capitaliste. Unele din acestea au devenit firme de engineering chimic prin extinderea activităţii de construcţii civile sau industriale, în timp ce altele s-au separat din cadrul firmelor constructoare de maşini, care produceau utilaje pentru industria chimică. În această situaţie se găsesc companiile Power Gas, Simon Carves, Lummus şi altele.

În prezent, majoritatea firmelor mari şi mijlocii de engineering oferă o gamă largă de servicii, păstrînd o legătură strînsă cu întreprinderile constructoare de maşini. În Japonia, majoritatea firmelor de engineering au apărut în urma diversificării activităţii concernelor metalurgice şi de construcţii navale şi au ajuns în situaţia de a oferi beneficiarilor instalaţii complete fără să recurgă la subfurnizori străini. Integrarea aceasta pe verticală a adus şi o serie de neajunsuri, fapt pentru care şi în S.U.A. se manifestă tot mai net tendinţa de specializare a companiilor constructoare de maşini de cea de inginerie.

În Europa de vest întreprinderile de engineering au legături foarte diferite de colaborare şi cooperare fără să se observe tendinţa integrării acestora pe verticală. Se observă, însă, că multe din aceste întreprinderi aparţin unor grupuri industriale mari. Astfel, întreprinderea Pinch-Bamag aparţine grupului Thiessen, firma Ensa, grupului Schneider, firma Simon Engineering, grupului Simon Carves, firma Uhde, grupului Hoechst şi firma SNAM-Projetti, grupului ENI. Introducerea calculatoarelor electronice în activitatea de proiectare a firmelor de engineering a dus la o creştere spectaculoasă a productivităţii muncii în această activitate şi la reducerea duratei de proiectare. Proiectarea reţelelor de conducte cu ajutorul calculatoarelor constituie domeniul în care se obţin cele mai importante rezultate.

În Anglia, se apreciază că la o instalaţie chimică la care valoarea utilajelor atinge în medie un milion de lire, costul proiectării este estimat la 90 000 lire, respectiv 30 000 ore-om a 3 lire pe oră. Economiştii englezi apreciază că în viitorul nu prea îndepărtat firmele de engineering care vor supravieţui, concurenţei vor reduce costul proiectării de la 9% la 6—7% din costul total al utilajelor. Firma „Du Pont" utilizînd calculatorul electronic pentru proiectarea reţelelor de conducte afirmă că a reuşit să realizeze o economie de 600 000 dolari anual.

Este de remarcat, ca aspect general, că cu toată dezvoltarea rapidă pe care au avut-o în ultimii ani firmele de engineering, acestea nu au înlocuit în totalitate serviciile de proiectare ale uzinelor chimice. În R.F. a Germaniei, companiile BASF, Bayer şi Hoechst, precum şi companiile franceze Rhone Poulenc şi Solvay îşi proiectează cu forţe proprii extinderile şi îmbunătăţirile instalaţiilor existente, precum şi noile instalaţii. Mai mult, aceste societăţi sînt dotate şi cu atelierele necesare pentru executarea, şi repararea utilajelor. Organizaţiile de proiectare-construcţie din cadrul acestor companii preiau lucrări şi pentru terţi, atît pe piaţa internă, cît şi pe piaţa externă.

Un alt aspect ce se desprinde din activitatea firmelor de engineering din ţările capitaliste este faptul că acestea investesc sume foarte reduse pentru activitatea de cercetare şi dezvoltare proprie. În schimb, ele achiziţionează licenţe de la marile societăţi chimice care desfăşoară o largă activitate de cercetare şi dezvoltare. Firmele de engineering aduc însă perfecţionări importante din punct de vedere economic licenţelor achiziţionate. Astfel, firma Stowne şi Whebster, îmbunătăţind tehnologia de piroliză, a reuşit să contracteze pînă în anul 1963 70 asemenea instalaţii în diferite ţări. Modificări progresive au fost introduse şi de firmele americane Kellogg, Lummus şi Chemico, ceea ce explică faptul că marea majoritate a instalaţiilor realizate în lumea capitalistă sînt contractate cu aceste firme.

Compania Lummus a executat şi a pus în funcţiune peste 1000 de instalaţii, din care numai în Anglia, în perioada 1965—1969, au fost puse în funcţiune 41 de rafinării. Pînă la începutul anului 1969, compania Lummus a construit 51 de pirolize cu o capacitate de producţie de 7,5 mil. t, care reprezintă jumătate din capacitatea de producţia mondială la acea dată. Această poziţie explică şi comanda dată de I C I pentru o piroliză de 450 000 t/an care a fost pusă în funcţiune în anul 1969, precum şi comanda firmei Montedison pentru construirea unei pirolize de 500 000 t/an în Italia. În Japonia, din şapte instalaţii de piroliză cu o capacitate de producţie de 1,5 mil. t şi cu o valoare de investiţii de 150 mil. dolari, Lummus a construit cinci.

În ceea ce priveşte amoniacul apare o specializare similară. În anul 1968, firma Kellog a pus în funcţiune în S.U.A. 13 instalaţii şi avea în fază de proiectare sau de execuţie alte opt instalaţii. În ţările capitaliste şi în cele în curs de dezvoltare, Kellogg a pus în funcţiune 40 de instalaţii de amoniac, care asigură a şasea parte din producţia de amoniac a ţărilor capitaliste. O performanţă la o linie de amoniac de 1000 t/zi constă în punerea ei în funcţiune în mai puţin de 17 luni de la semnarea contractelor, cu atingerea parametrilor proiectaţi în 31 de zile de la pornire. Această performanţă a determinat compania Nippon Ammonia să contracteze cu Kellogg o instalaţie de 1500 t/zi amoniac.

O altă mare firmă de engineering specializată este firma Chemico din S.U.A., care a furnizat în ultimii 15 ani instalaţii chimice de peste un miliard de dolari, din care 100 instalaţii de amoniac, cu o capacitate de producţie de 1360 t/zi, 235 instalaţii de acid sulfuric şi 50 de acid azotic. Uzinele de acid sulfuric realizate de Chemico produc anual peste 16 mil. t acid sulfuric (o treime din producţia mondială), 3 mil. t uree, 3,7 mil. t sulfat de amoniu, 2,5 mil. t azotat de amoniu. Perfecţionările tehnologice şi creşterea capacităţii de producţie au permis acestei firme să reducă în perioada 1960—1966 investiţiile specifice ale instalaţiilor cu 60% la amoniac, cu 74% la uree, cu 38% la acid azotic şi cu 40% la acid sulfuric. La sfîrşitul anului 1968, Chemico a dat în funcţiune în S.U.A. o fabrică de acid sulfuric de 4 800 t/zi, echipată cu trei linii tehnologice de cîte 1 600 t/zi fiecare.

În comparaţie cu firmele de inginerie vest-europene sau japoneze, cele americane se caracterizează printr-o asimilare mai rapidă a noilor procedee chimice.

O firmă care a evoluat foarte interesant, pornind de la activitatea de consultaţii, este firma americană Ralph Parsons, care este lipsită de o activitate proprie de cercetare şi dezvoltare şi care se ocupă efectiv de proiectarea şi realizarea de

instalații. Din 1955, această firmă a construit nu mai puțin de 10 rafinării de petrol în vestul Europei. Firma Ralph Parsons se caracterizează prin numărul mare de filiale din străinătate. Numai în vestul Europei are patru filiale în care lucrează peste 6 000 oameni, din care 98% sînt specialiști locali. Operativitatea ridicată a filialelor acestei firme se datorește faptului că ele comunică printr-un cablu transcontinental cu centrala de la New York, cu o viteză de 750 de cuvinte /min. și de 120 semn/min pentru transmiterea informațiilor în calculatorul electronic.

În anul 1967, filiala indiană a firmei Ralph Parsons a achiziționat o firmă de engineering indiană specializată în proiectarea de instalații petrochimice, atomice și de medicamente.

În ceea ce privește proveniența tehnologiei folosite de către firmele de engineering capitaliste, trebuie menționat că în ultimul deceniu din toate uzinele construite de către aceștia circa jumătate s-au bazat pe tehnologia americană. Aceasta nu înseamnă că în Europa nu s-au elaborat, în ultimii ani, procedee noi pentru fabricarea produselor chimice. Astfel, în perioada 1959 — 1966 marile companii chimice, care cheltuiesc sume importante pentru cercetare, au înregistrat numeroase brevete: Bayer 2161, Hoechst 1431, BASF 1136, ICI 2998, Du Pont 1731, Rhone-Poulenc 307.

Exportul de instalații între țările capitaliste din vestul Europei nu este nici el lipsit de importanță. Astfel, firma Lurgi a încheiat cu firma British Petroleum în 1969 un contract pentru construirea unei instalații de 70 000 t/an anhidridă ftalică după procedeul von Heyden, folosind un nou catalizator supraactiv aparținînd firmei vest-germane.

Firma Krupp construiește uzine de dimetiltereftalat în India și Argentina, iar firma Uhde a livrat Belgiei o instalație de 60 000 t/an acetaldehidă. În același sens, firma Vickers-Zimmer a livrat Belgiei o uzină de poliacrilonitril de 10 000 t/an, iar Greciei o uzină de Nylon 66 și grupului nord-american Monsanto o uzină de fibre de cord poliesterice de 27 300 t/an. Firma vest-germană Uhde a construit în S.U.A., R. F. a Germaniei, Finlanda și Burma instalații de uree de 1200 t/zi după procedeul olandez DMS.

Dintre companiile italiene producătoare de produse chimice, în ultimii ani Montecatini a început să ofere tot mai mult pe piața străină instalații de amoniac, uree și polipropilenă, bazate pe procesele tehnologice elaborate de ea. Numai în anul 1967, grupul Montecatini a construit 24 de instalații și avea contractate alte 35 de instalații atît în Italia, cît și în străinătate. O altă firmă de engineering italiană care concurează firmele americane în domeniul prelucrării țițeiului și al petrochimiei și care posedă un important potențial tehnico-științifice este societatea SNAM-Projetti.

Poziția Franței în domeniul întreprinderilor de engineering este mult mai slabă, decît a altor țări capitaliste vest-europene. Cea mai mare producătoare de produse chimice, societatea Rhône-Poulenc, recurge rar la firmele de engineering pentru realizarea de instalații. Pe de altă parte, firmele franceze de engineering dețin un portofoliu redus de procedee, cu excepția firmei Technip care colaborează cu Institutul francez de petrol.

Dintre realizările mai interesante ale firmelor franceze este de menționat linia de acid sulfuric de 1350 t/zi construită de Krebs în Belgia. Firmele franceze de engineering sînt integrate pe verticală și sînt grupate pe trei profile, și anume: engineering specializat, engineering cu profil larg și întreprinderi chimice, care au și activitate de engineering. Firmele franceze de engineering au început colaborarea cu firmele străine similare, în vederea extinderii activității acestora.

În Anglia, situația firmelor de engineering este deosebită, în sensul că dezvoltarea necorespunzătoare a acestora este determinată atît de faptul că companiile chimice au preferat la realizarea noilor instalații firme de engineering americane, cît și de faptul că o serie de procedee englezești au fost concesionate tot acestor firme. Cu toate acestea, în ultimii ani firmele de engineering britanice au reușit să se impună și în străinătate. Astfel, firma Power Gas a contractat construirea în S.U.A. a unei instalații de metanol de 1000 t/zi, cu o valoare de contract de 12 mil. dolari folosind procedeul ICI, precum și a unei uzine de acid sulfuric din gips, în Canada. În 1970, această firmă a achiziționat firma vest-germană de engineering Bamag, cu un personal de 670 de oameni, în vederea extinderii profilului și în domeniul epurării apelor reziduale.

O altă firmă de engineering britanică, cu o largă activitate în exterior, este Simon Carves, care construiește în Australia o linie de acid sulfuric de 420 000 t/an, din pirite.

În Olanda, compania DSM de produse chimice a generat societatea de engineering Stamicarbon, în special în domeniul instalațiilor de uree și de caprolactamă, iar în ultimul timp și de polietilenă de joasă presiune, pe baza unor tehnologii originale. În noul procedeu pentru polietilenă ponderea utilajelor din oțel carbon crește de la 50 la 80%, în dauna oțelurilor inoxidabile, fapt ce reduce simțitor investiția specifică.

În Japonia, în deceniul trecut activitatea de engineering a folosit în majoritatea cazurilor procedee importate. Cheltuielile afectate cercetării și dezvoltării în industria chimică au sporit an de an, de exemplu de la 253,6 mil. dolari, în 1967, la 307,8 mil. dolari în 1968, firmele de engineering japoneze dispunînd astăzi de procedee proprii pentru oxid de etilenă, uree, caprolactamă, clorură de vinil etc.

În afară de procedee tehnologice, Japonia a importat în măsură tot mai mare metodele americane de conducere. În acest sens, începînd din acest an, serviciile japoneze au contractat cu AMS (American Management Association) un import masiv de experiență americană în domeniul conducerii întreprinderilor chimice. Din cele 174 referate ale AMA, Japonia dispune de 67. După numărul de salariați al firmelor de engineering, primele șase firme mari din țările capitaliste sînt următoarele:

Lummus (S.U.A.)	cu	3200 salariați
Fluor (S.U.A.)	cu	2000 salariați
Lurgi (R.F.G.)	cu	2000 salariați
O.P. (S.U.A.)	cu	1800 salariați
Scientific Design (S.U.A.)	cu	1700 salariați
Japan Gasoline	cu	1400 salariați

Activitatea de engineering cuprinde următoarele:

— engineering preliminar: elaborarea și perfecționarea procesului tehnologic și evaluarea eficienței economice a tehnologiei;

— engineering final: realizarea schemei tehnologice, proiectarea utilajelor, instalațiilor, a construcțiilor etc., precum și a devizului general;

.. — alcătuirea graficului de execuție și supravegherea cheltuielilor;

— amplasarea construcțiilor, organizarea lucrărilor de construcții-montaj, achiziționarea utilajelor cu inspectarea firmelor furnizoare; supravegherea și controlul lucrărilor;

— probele utilajelor și ale întregii instalații pe bază de instrucțiuni de operare, instruirea personalului, supravegherea și controlul exploatării pe o perioadă limitată.

În fiecare caz în parte, în funcție de prevederile contractuale și de personalul de care dispune beneficiarul, o parte din activitățile de engineering menționate pot fi preluate de beneficiar.

Astfel, sînt situații în care firma de engineering folosește procedeul beneficiarului, primind de la acesta toate datele necesare de proiectare. Marile grupuri americane de petrol și chimie colaborează cu firmele de engineering încă de la începutul elaborării noului procedeu, pentru ca toate activitățile de engineering să fie în mîinile unei singure organizații care are o experiență și o concepție proprie în realizarea unei instalații.

În activitatea de engineering au apărut în ultimii ani cele mai variate forme de colaborare între beneficiar și vînzători, care s-au concretizat printr-o varietate mare de contracte. În funcție de forma de decontare, contractele se pot împărți în două mari grupe, și anume:

— contracte „cost place", în care toate cheltuielile se plătesc pe măsură ce se efectuează;

— contracte „fixed price", care prevăd plata unei sume totale stabilite anticipat.

Prima formă de contracte este cea mai flexibilă și obligă pe beneficiar să controleze toate prestațiile. Ele se folosesc, mai ales, cînd se așteaptă modificări în cursul proiectării sau al punerii în funcțiune a viitoarei instalații. O variantă a acestor contracte limitează onorariul firmei sau costul total al furniturii (cost place with guaranted maximum).

În unele contracte din această categorie se prevede o recompensă de stimulare (cost place incentive fee) a firmei de engineering, în funcție de economiile pe care le obține la realizarea instalației.

Beneficiarul de instalații chimice își asigură desfacerea a cel puțin 50% din producția viitoarei instalații pe baza unor contracte cu termene lungi, înainte chiar de atacarea investiției. În această situație, beneficiarii trebuie să aibă asigurării,

cu penalizări corespunzătoare pentru firma de engineering, în ceea ce privește termenul de punere în funcțiune și realizarea parametrilor proiectați. Cînd firma de engineering posedă o mare experiență contractul se poate încheia la cheie (turn key), prîn care vînzătorul predă instalația în funcțiune.

Lipsa de experiență în încheierea contractelor de către beneficiar, mai ales în cazul celor din țările în curs de dezvoltare, aduce beneficiarilor profituri serioase. Astfel, compania indiană de stat pentru îngrășăminte „Fertilizer Corp. of India" a încheiat cu firma Chemico (S.U.A.) un contract de livrare a unor instalații de amoniac, acid azotic și uree, la care lipsa unor prevederi contractuale de penalizare privind termenul de livrare a utilajelor și a montajului a făcut imposibilă recuperarea a 780 000 dolari solicitați de partea indiană.

În analizarea acestei furnituri prezentate de organele de stat competente parlamentului indian, s-a semnalat și o altă serie de erori grave de contractare, printre care figurează și alegerea unor firme lipsite de experiență și nereprezentative ca furnizoare de utilaje, situație ce a dus la creșterea prețului de cost al îngrășămintelor obținute în această instalație. Comparativ cu alte două instalații existente și chiar cu prețurile pieței. Acest exemplu arată în mod evident că firmele capitaliste de engineering nu se dau la o parte de a folosi incompetența tehnică și juridică a clienților, materială a unor astfel de cooperare ducînd la o pierdere importantă de fonduri din partea țării importatoare.

Pe baza costului prestabilit există trei procedee de contractare, și anume: licitațiile, alegerea firmei de engineering pe bază de discuții și înlocuirea contractului inițial cu plata efectivă a cheltuielilor efectuate, acest din urmă caz aplicîndu-se pentru procedee industrializate pentru prima dată, cînd în faza inițială a proiectului nu se cunoaște componența completă a instalației.

Deși licitațiile constituie mijlocul cel mai răspîndit de încheiere a contractelor, aceasta implică din partea clientului o serie de activități complexe analizarea ofertelor necesitînd existența unor cadre competente și costisitoare.

În toate contractele se introduce de la început așanumita „escalation clause", respectiv clauza modificării prețului total în funcție de evoluția nivelului prețurilor manoperei ale utilajelor. În cazul în care se prevăd astfel de clauze, se precizează și indicii folosiți (indicele Nelson pentru rafinării, indicele Chemical engineering pentru instalații chimice, indicele Marshall Stevens pentru utilaje, indicele Engineering News pentru construcții).

Contractele care se încheie pe bază de cost planificat, prevăd stimularea antreprenorului pentru reducerea cheltuielilor de construcție, prin împărțirea economiilor între contractanți. Firmele de engineering au mari cheltuieli în pregătirea ofertelor. Pentru elaborarea unei oferte se cheltuiește în medie 0,5% din valoarea acesteia, iar beneficiul obținut în cazul în care cîștigă licitația și realizează contractul este de ordinul a 1—2% din valoarea furniturii.

Pe baza studiilor de prognoză publicate în țările capitaliste, producția de chimicale a acestor țări va atinge în anul 1985, 330 miliarde dolari, ceea ce reprezintă o creștere de peste trei ori față de anul 1967. Volumul producției industriei chimice în S.U.A. este estimat la 110—125 miliarde dolari, iar cel al țărilor vest-europene tot la 125 miliarde de dolari, față de 32 miliarde dolari în anul 1965.

În țările din Orientul îndepărtat, volumul producției este prevăzut a spori de la 13 la 50 mrd. dolari, iar în țările din America Latină de la 5,5 la 25 mrd. dolari în aceeași perioadă. În S.U.A., volumul investițiilor în industria chimică este estimat pentru perioada 1969—1974 la 25 mrd. dolari, față de 15 mrd. dolari în perioada 1963—1968. Din suma de 25 mrd. dolari numai înlocuirea uzinelor chimice învechite necesită 6 mrd. dolari. Această creștere a volumului de producție și, respectiv, de investiții va duce la o mărire corespunzătoare a producției de utilaj chimic și la o largă specializare a uzinelor constructoare. Se apreciază că lărgirea profilului de producție de utilaj chimic din țările industrializate, prin asimilarea unor tipuri noi de utilaje, care în prezent se realizează într-un număr restrîns de uzine, va avea ca efect o oarecare încetinire a ritmului de creștere a comerțului de utilaje chimice între țările capitaliste industrializate.

În viitor o importanță tot mai mare o va căpăta în exportul de utilaje chimice deținerea de către țara respectivă a unor tehnologii proprii, noi care să permită firmelor de engineering exportul de instalații complete, export ce constituie calea principală de export de utilaje realizate în țara respectivă.

✧ ✧ ✧

Producția de alumină a Ungariei este planificată să crească cu încă 240 000 t/an, prin darea în funcțiune în anul ce urmează a uzinei de la Ajka.

Ca materie primă se va utiliza bauxită indigenă, a cărei producție se dezvoltă în cadrul minelor de la Lacul Balaton.

★

Planul de dezvoltare a industriei chimice a Cehoslovaciei în perioada 1970—1980 prevede o creștere importantă a producției de materiale plastice, fibre sintetice și îngrășăminte minerale.

Slovacia va deveni cea mai importantă regiune producătoare de materiale plastice.

O mare parte din investiții sînt prevăzute pentru complexul petrochimic de la Slovnaft. Aici se vor produce 30 000 t/an polietilenă, 30 000 t/an polipropilenă, precum și alte produse, ca: etilenglicol, dimetiltereftalat.

Pentru a asigura materiile prime necesare fabricării acestora, instalația de cracare își va mări producția de la 60 000 la 160 000 t/an. În cel de-al doilea complex petrochimic de la Sala se va produce: policlorură de vinil, poliacetat de vinil și alți polimeri.

Cel de-al treilea complex petrochimic se construiește la Zaluzi, în partea de vest a țării. Amplasamentul a fost ales ținîndu-se seamă de posibilitatea de a se distribui etilena prin conducte și la alte fabrici din Cehoslovacia.

Acest combinat se realizează prin cooperare cu R.D.G. În acest fel, producția de materiale plastice va ajunge în 1980 la 680 000 t/an, din care două treimi se vor realiza în Slovacia. Producția de fibre sintetice va crește de la 24 200 t în 1969, la circa 110 000 t în 1980, din care 40 000 t fibre poliesterice, 36 000 t fibre poliamidice și 30 000 t fibre polipropilenice.

Producția de îngrășăminte va înregistra, de asemenea, o dezvoltare apreciabilă, și anume îngrășămintele cu azot vor crește cu 14%, cele cu fosfor cu 9%. Se va extinde în special fabricarea ureei și a îngrășămintelor complexe.

Dinamica producției îngrășămintelor este următoarea:

Producția de îngrășăminte în Cehoslvacia
(mii t substanță activă)

	1968	1970	1975	1980
N	261,7	347,1	617,1	877,7
P_2O_5	263,8	312,3	426,3	453,7
K_2O	15,9	69,6	260,8	337,1

★

La Milano — Italia a fost dată în funcțiune, de către Societatea ACNA, o instalație pentru obținerea coloranților sub formă granulată. Produsul, în cantitate de 200 t/an, se folosește la vopsirea fibrelor sintetice.

Producerea acestora sub formă granulată rezolvă problema aglomerării, precum și a poluării aerului.

★

Pentru reducerea poluării mediului înconjurător, precum și pentru mărirea randamentului de utilizare a materiei prime, în cadrul complexului chimic de la Prerov—Cehoslovacia, la instalația de acid sulfuric s-au montat noi utilaje pentru adsorbția SO_3. În felul acesta a fost micșorată simțitor poluarea aerului și a crescut cu 2% gradul de utilizare a sulfului.

În cooperare cu institutul de cercetări agricole s-a pus la punct și aplicat industrial utilizarea acidului fosforic, fabricat în cadrul acestui complex, la obținerea îngrășămintelor de tip Superstop C și V. Prin adaos de microelemente, ca: zinc, cupru, bor, mangan și molibden, noile îngrășăminte pe bază de superfosfat granulat au adus sporuri de recoltă considerabile la sfecla de zahăr și nutreț.

★

În Japonia, la Mizushima, a intrat în funcțiune în cursul lunii ianuarie 1971 o fabrică de anhidridă maleică, capacitatea de 12 000 t/an fiind atinsă în luna aprilie.
Instalația lucrează după noul procedeu de oxidare a butenei separată din fracțiunea B—B rezultată la cracarea produselor nafta.

★

O fabrică de amoniac cu o capacitate de 326,100 t/an a intrat în producție la sfîrșitul anului 1970, la Tcherkassy — U.R.S.S.
Instalațiile — cu două linii de producție identice — folosesc ca materie primă gazele naturale.
Ingineria, montajul și darea în funcțiune s-au făcut în colaborare cu Foster Wheeler Française și Grand Paroisse.
De asemenea, sînt în curs de montaj, în cadrul aceluiași combinat, o fabrică de uree de 360 000 t/an, ce va aplica procedeul Mitsui Toatsu, una de azotat de amoniu și alta de îngrășăminte complexe.

★

La Lovosice — Cehoslovacia producția de îngrășăminte lichide cu azot va crește de la 5 000 la 20 000 t/an. Soluțiile pe bază de amoniac / azotat de amoniu conțin 38% N și nu au tensiune de vapori.
De asemenea la Bratislava se va construi, în colaborare cu firma Kaltenbach, un combinat de îngrășăminte complexe NPK cu o capacitate de 200 000 t/an, inclusiv fabrici de amoniac, acid azotic și azotat de amoniu.

★

Un nou procedeu pentru fabricarea fosfaților de uree a fost pus la punct în Uniunea Sovietică, într-o instalație-pilot cu o capacitate de 2,5 t/zi. Pe baza datelor obținute urmează să se construiască o instalație semiindustrială, a cărei capacitate nu a fost precizată.
Se arată că în viitor producția de îngrășăminte se va dezvolta mai curînd pe linia fosfaților de uree, decît a sortimentelor pe bază de fosfați de amoniu.
Procedeul a fost studiat utilizînd acid fosforic de diverse concentrații, inclusiv acid polifosforic cu 65—73% P_2O_5. S-a constatat că în cazul acidului concentrat produsul se obține direct sub formă de granule uscate, în timp ce în cazul acidului diluat sînt necesare uscarea și sortarea produsului.

★

La Gebze, lîngă Istambul, a început să producă complexul de rășini sintetice realizat în colaborare cu firma west-germană BASF. Investiția a durat 18 luni și a costat 18 mil. D M.
Aici se vor produce anual: 6 000 t formaldehidă, 8 000t rășini pe bază de uree (Kaurit), 1 500 t rășini melaminformaldehidice, 1 000 t rășini ureoformaldehidice (Urecel) și 2 400 t auxiliari pentru materiale plastice.
În acest fel se va satisface consumul intern, renunțîndu-se la import.

★

În Olanda, la Delfzil, a început construcția unei fabrici de metanol cu o capacitate zilnică de 1 000 t (330 000 t/an) care va aplica procedeul ICI de presiune joasă.
Investițiile sînt evaluate la 7 mil. lire și urmează să se realizeze pînă în 1973, de către firma Power—Gas.

★

O fabrică pentru desalinarea apei de mare, cu o capacitate zilnică de circa 4 000 m^3, se montează în Anglia, lîngă Ipswich.
Proiectarea, construcția și darea în funcțiune se fac de către Societatea Simon—Carves, care aplică un procedeu propriu, bazat pe răcirea cu butan lichid, cercetat în 1962 și aplicat prima dată la scară industrială în 1965.

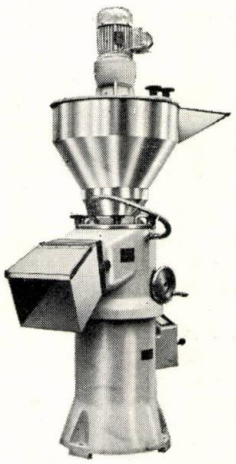
★

În Grecia, la Drapetsona, se construiește o fabrică de îngrășăminte complexe pe bază de fosfați de amoniu cu o capacitate zilnică de 750 t. Aceasta va costa 2 mil. dolari și va fi gata la sfîrșitul anului 1972.
Instalația va lucra după procedeul ICI.
Proiectarea, montarea și darea în funcțiune sînt asigurate de firma Coppée—Rust Belgia.

koruma
MASCHINENBAU

Mecanisme de măcinat cu utilizări multiple — KORUMA

(Pentru măcinare umedă și mașini de omogenizare)

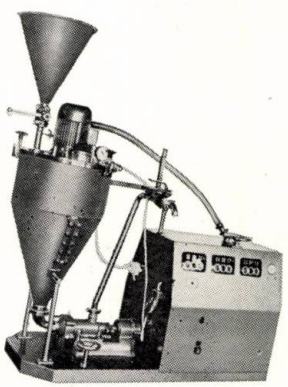


Modul de funcționare:

Mecanismele de măcinare și omogenizare KORUMA prelucrează cu un înalt grad de finețe întreaga gamă de produse lichide și în formă de pastă, ca: unguente și creme, mase de ruj și mascare, pastă de dinți, vopsele, detergenți păstoși, lubrifianți, creme de ghete etc., cu un efect excelent de omogenizare și emulgare.
Pot fi de asemenea prelucrate: materiale solide care datorită conținutului de grăsimi sau umiditate se transformă prin procesul de măcinare în substanțe păstose sau lichide, ca, de exemplu, turta de filtrare din difosfat de calciu, amestec inițial de amidon, pastă de cretare din caolină, emulsii de parafină etc.
Utilajele sînt echipate cu discuri de măcinare de diferite granulații.

Date tehnice:

Livrăm modele de la 1 la 80 CP cu puteri de la 5—10 000 kg/h, V2A sau V4A executate din oțeluri nobile sau normale, cu răcire sau încălzire, iar la cerere și cu motoare cu protecție antiexplozivă.
Alimentare cu materialul de prelucrat: prin pîlnie, pompă sau racord pentru conductă tubulară.



Dezaerator cu vid-KORUMA, tip ERV

pentru toate produsele lichide sau păstoase

Modul de funcționare:

Dezaeratoarele cu vid KORUMA servesc la dezaerarea, degazificarea și evacuarea tuturor produselor fluide, semifluide sau păstoase, ca: emulsii de penicilină, paste de dinți, vopsele, lubrifianți, unguenți, creme, substanțe pentru industria textilă etc.

Date tehnice:

Dezaeratoarele cu vid se livrează în 4 mărimi: ERV/2, ERV/3, ERV/4 și ERV/5 cu capacități de la 100 la 5000 kg/h în execuție V2A din oțeluri nobile sau normale.
Alimentarea cu materialul de prelucrat: prin pîlnie, pompă sau racord pentru conductă tubulară.

Informații suplimentare prin:

KORUMA — Maschinenbau, PAUL HAUSER

7844 Neuenburg/bd. RFG, c. p. 15
telefon: (07631) 2534, telex: 77 2920 korud
adresa telegrafică: KORUMA Neuenburgmarkgräflerland

Expunem la:

Tîrgul Internațional din București de la 10 — 19 oct. 1971 pavilionul A, standul 2202+ 1/2 2203

CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

Cercetarea spectrofotometrică a soluțiilor de coloranți supuse ultrasunetelor. Cercetarea spectrofotometrică a soluțiilor alcoolice apoase (C_2H_5OH: H_2O = = 1 : 3) ale unor coloranți organici, supuse unor ultrasunete de frecvență 22,5 kHz, în regim cavitațional, a permis să se stabilească că o dată cu creșterea intensității și timpului de iradiere are loc o accelerare a procesului de decolorare, acest efect depinzînd de concentrația colorantului și natura dizolvantului. Modificarea spectrelor UV și a mărimii *p*H a soluțiilor iradiate demonstrează acțiunea oxidantă a oscilațiilor acustice, care probabil se completează cu procesele destrucției intermoleculare a colorantului în cîmpul ultrafonic.

Bilev, A. B. și Glavațkii, D. E., J. Fiz. Him., **45**, nr. 5, mai 1971, p. 1158–1159.

Formulele dependenței proprietăților termodinamice ale metanilor substituiți cu iod de temperatură și presiune. S-au studiat funcțiile termodinamice a 25 metani substituiți cu iod (alături de ceilalți halogeni). Pentru aceste substanțe, precum și pentru alți 23 derivați de metan halogenosubstituiți sînt date ecuațiile dependenței proprietăților termodinamice de temperatură și presiune, valabile în intervale largi (250—1500°K, 900—6000°K și la toate presiunile la care substanțele din faza gazoasă pot fi considerate încă ideale).
Sînt date formulele de calcul pentru C_p^0, S_T^0, $(H_T^0 - H_0^0)$ T — permițînd calcularea acestor valori cu o precizie de 0,1—0,8%, precum și valorile coeficienților ce intervin în aceste ecuații.

Maslov, I. P. și Maslov, P. G. J. Fiz. Him., **45**, nr. 5, mai 1971, p. 1091.

Electrodepunerea aluminiului dintr-o soluție de bromură de aluminiu în N, N-dimetilanilină. Aluminiul nu poate fi depus electrolitic din soluții apoase, probabil datorită descărcării cu precădere a ionilor de hidrogen.
A fost studiată depunerea electrolitică a aluminiului metalic dintr-o soluție de bromură de aluminiu în dimetilanilină, cu o eficacitate de curent de 95% sau mai mare. Suprapunerea curentului alternativ sinusoidal asupra curentului direct de electroliză influențează intens proprietățile de depunere și capacitatea de penetrare a soluțiilor. S-a constatat o depunere adecvată atunci cînd frecvența curentului alternativ a fost 60 Hz, iar raportul curent alternativ/curent direct de electroliză a fost 2—3. Aluminiul, dizolvat anodic, este depus pe catod. După diagrama temperatura de congelare — compoziție, rezultă formarea a doi complecși moleculari, stoichiometrici, $AlBr_3 \cdot C_6H_5N(CH_3)_2$ și $AlBr_3 \cdot 2C_6H_5N(CH_3)_2$; ultimul a fost izolat.

Hisano, T., Terezawa, T., Takeuchi, I., Inohara, S. și Ikeda, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, nr. 3, mart. 1971, p. 599–603.

Coeficienții Joule-Thomson izotermici și adiabatici, calculați și măsurați pentru amestecuri metan-etan. Pentru trei amestecuri de metan-etan au fost determinați coeficienții Joule-Thomson, adiabatici și izotermici, în domeniul de temperaturi — 59 . . . + 35°F și domeniul de presiuni 50—950 psi. Datele experimentale obținute au fost comparate cu cele deduse din ecuația de stare a lui Benedict-Webb-Rubin, modificată, folosind coeficienții pentru metan și etan. Diferența medie absolută între coeficienții izotermici determinați experimental și prin calcul, pentru 47 puncte, a fost 1,37%, iar diferența medie absolută între temperaturile determinate experimental pentru 40 puncte, pe 10 linii de expansiune isentalpică, a fost 0,67°F.

Alkasab, K. A., Shah, J. M., Laverman, R. J. și Budenholzer, R. A. Ind. Eng. Chem.,Fundam., **10**, nr. 2, mai 1971, p. 237–244.

Piroliza la temperatură ridicată a unor amestecuri de propenă-propan. Amestecuri de propenă-propan au fost supuse pirolizei la temperatură de circa 1100°C într-un reactor cu curgere anulară din cuarț. Deși formarea 1-butenei, care rezultă din combinarea radicalilor metil-alil, este mult favorizată dacă la reacția de piroliză este prezent un generator de radicali metil, cum este propanul, produșii principali ai reacției sînt metanul, etilena și hidrogenul. Aceștia rezultă în etapele de propagare a lanțului dintr-un mecanism de radicali liberi. Cel mai înalt randament în 1-butenă a fost 5 moli 1-butenă la 100 moli propenă inițială, conversia propenei fiind de 45%.
În continuare au fost studiate cineticile de reacție pentru descompunerea propanului și a propenei și formării 1-butenei în acest sistem de piroliză la temperatură ridicată.

Robinson, K. K. și Weger, E. Ind. Eng. Chem., Fundam. **10**, nr. 2, mai 1971, p. 198–203.

Cinetica pirolizei propenei la temperatură ridicată. A fost studiată piroliza termică, omogenă, a propenei la 850—1050°C, într-un cuptor tubular, prin care un amestec diluat de propenă-heliu a fost trecut prin spațiul anular dintre tuburi concentrice, timpul de menținere fiind de ordinul 0,01 s. Vitezele descompunerii propenei și a formării produselor au fost stabilite după expresia lui Arrhenius a vitezei de reacție. Analiza cantitativă a gazelor (care conțin 10 produși de reacție) s-a făcut prin cromatografie de gaze. După datele de temperatură, presiune, curgere și concentrație s-au stabilit parametrii cineticii de viteză Arrhenius, cu ajutorul a două metode diferite. Rezultatele celor două metode sînt în bună concordanță.

Sims, J. A., Kershenbaum, L. S. și Schroff, J. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **10**, nr. 2, april. 1971, p. 265–271.

Studiul difractometric al structurii catalizatorilor de nichel. Studierea structurii cristaline a aliajelor inițiale și a catalizatorilor s-a făcut utilizînd metoda difractometrică pe un aparat de ionizare URS-50 IM.
Folosirea acestei metode la studiul structurii compușilor $NiAl_3$ și Ni_2Al_3, amestecului mecanic al acestor faze, precum și al aliajelor din $NiAl_3$ + Al și Ni_2Al_3 a arătat o neidentitate structurală a catalizatorilor din compușii intermetalici formați dintr-o singură fază: $NiAl_3$ și Ni_2Al_3.
Dacă rețeaua și parametrul catalizatorilor de $NiAl_3$ corespunde întotdeauna nichelului metalic, atunci la nici o modificare a condițiilor de atac cu hidroxid (temperatură de la 50 la 120°C, concentrația soluției de hidroxid de la 2 la 50%, diferiți cationi Na^+, K^+, durata atacului 0,5—4 ore) structura compusului inițial Ni_2Al_3 nu se modifică.
Se arată că la atacul cu hidroxid al aliajelor care cristalizează din amestecul eutectic (Al + $NiAl_3$) și compusul Ni_2Al_3, catalizatorul este format din nichel scheletic și un rest cu structura Ni_2Al_3.

Kliucinikov, I. F., Fasman, A. B., Sapukov, I. A., Almașev, B. K. și Recikin, V. N. J. Prikl. Him., **44**, nr. 5, mai 1971, p. 1009–1015.

Studiul procesului de formare a catalizatorilor de zinc-crom pentru sinteza alcoolilor. S-au studiat condițiile de obținere și de formare a catalizatorilor de zinc-crom, utilizați în special în sinteza alcoolilor metilic și izobutilic. Catalizatorii s-au preparat prin reducerea cu diferiți agenți de reducere gazoși (N_2 + $3H_2$; CO; H_2; CO + + H_2), în condiții de lucru variabile a unui amestec de oxizi de zinc și crom. Activitatea catalitică optimă și cea mai mare suprafață specifică (de peste 120 m^2/g) s-au obținut în cazul probelor reduse la temperaturi scăzute (250°C) și încălzite apoi la 400°C.

Opolovnikova, N. P., Alekseev, A. M. și Kirillov, I. P., Izv. Visșih Ucebn, Zavadenii, Him i Him Tehnol., **14**, nr. 3, 1971, p. 405–409.

Cataliza omogenă. Catalizatorii omogeni se bazează pe complecşii formaţi de metalele din grupa a VIII-a, avînd numerele atomice 22—78, cu nivele electronice *d* incomplete, ca, de exemplu: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir şi Pt. Aceştia pot forma legături coordinative cu ioni, radicali sau molecule saturate sau nesaturate. Structura şi, respectiv, activitatea catalitică se schimbă în funcţie de modificarea poziţiei componenţilor, deoarece în cursul reacţiei aceştia pot fi schimbaţi şi deplasaţi de moleculele reactantului.
Ca exemplu de aplicare a catalizei omogene, se descrie mecanismul reacţiei hidrogenării butadienei şi, în continuare, utilizarea la hidrogenare a complexului trifenilfosfinclorrodiului şi a complexilor carbonilici ai cromului şi cobaltului, ultimii avînd acţiune selectivă. Din această cauză ultimii îşi găsesc largi aplicaţii în sinteza steroizilor, purificarea de acetilene a dienelor, purificarea dienelor de compuşi aromatici şi conversia ciclododecatrienei şi ciclooctadienei în monoolefine.
În legătură cu aplicaţiile catalizei omogene la reacţiile de izomerizare se prezintă mecanismul de reacţie de transformarea butenei-1 în butenă-2 (*cis* şi *trans*). Izomerizarea 1,3-ciclooctadienei în 1,5-ciclooctadienă decurge aparent contrar legilor termodinamicii deoarece izomerul 1,3 este mai stabil decît 1,5. Explicaţia o constituie faptul că RbCl utilizat iniţial drept catalizator formează legături puternic coordinative, consumîndu-se stoechiometric; deci, în acest caz particular, nu este vorba de o izomerizare catalitică.

Farkas, A. Hydrocarbon Processing, **50**, nr. 5, mai 1971, p. 137—140.

INGINERIE CHIMICĂ

Separarea unor hidrocarburi prin permeabilitate prin membrană lichidă. A fost dezvoltată o nouă tehnică de separare pentru hidrocarburi prin membrane tensioactive lichide. Tehnica aplicată pentru tratarea emulsiilor şi o metodă folosind glicerina cu tensioactivi înainte de a prepara emulsia s-au dovedit foarte eficiente la pregătirea unei emulsii stabile dînd membrane lichide de mare selectivitate şi o suprafaţă largă. O asemenea emulsie poate fi amestecată intensiv cu solventul de spălare fără să emulsioneze pe acesta şi fără să spargă picăturile din emulsie.
Sînt prezentate schemele posibile ale procesului şi diferitele aspecte ale tehnicii. Mecanismele permeabilităţii şi separării sînt discutate în funcţie de influenţele temperaturii, intensităţii de amestecare solvent — emulsie, naturii şi compoziţiei materialelor folosite etc.

Li, N. N. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **10**, nr. 2, april. 1971, p. 215—221.

Determinarea distribuţiei mărimii porilor în materiale poroase. Testul metodei propuse. A fost studiată distribuţia porilor în materiale poroase, ţinînd seama că diferite proprietăţi ale straturilor poroase pot fi legate de această distribuţie. Metoda aplicată pentru aceasta, care constă în măsurarea influenţei curgerii lichidelor prin materiale asupra vitezei de difuziune a unui solvent prin pori, a fost testată. Procesul de difuziune a lichidului prin pori permite măsurarea unei scale largi de viteze de curgere, de unde se poate deduce distribuţia efectivă a mărimilor de pori.

Felch, D. E. şi Shuck, F. O. Ing. Eng. Chim., Fundam., **10**, mai, 1971, p. 299—303.

Proiectarea suboptimală a unui reactor pentru oxidarea catalitică a SO_2. A fost optimizat un reactor tubular cu volum fix pentru oxidarea SO_2 cu catalizator V_2O_5, ţinînd seama de raza reactorului şi fluxul de căldură la suprafaţă ca funcţie de distanţă axială. În general, metoda foloseşte ecuaţii funcţional diferenţiale şi nu ecuaţii parţial diferenţiale.
Proiectarea suboptimală nu dă o rază constantă, dacă nu există restricţii de temperatură.

Paynter, J. D., Dranoff, J. S. şi Bankoff, S. G., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **10**, nr. 2, april. 1971, p. 244—250.

Calculul unui reactor polietajat cu strat fluidizat pentru materiale solide. S-a efectuat o analiză macrocinetică privind funcţionarea unui reactor de fluidizare cu etaje suprapuse, pentru materiale solide şi au fost deduse ecuaţiile care pot servi pentru proiectarea unor astfel de reactoare, ţinînd cont de cinetica proceselor. Reactoarele de fluidizare de tipul celui studiat se utilizează în: procese metalurgice (prăjirea minereurilor, reducerea unor oxizi metalici ş.a.), regenerarea catalizatorilor etc.

Strelţov, I. A. şi Strelţov, V. V., Izv. Vissih. Ucebn. Zavadenii Him. i. Him. Tehnol., **14**, nr. 3, 1971, p. 450—455.

Materiale pe bază de nichel în construcţie de aparatură chimică. Sînt prezentate o serie de materiale pe bază de nichel şi de aliaje de nichel (NiR 99,4; NiR Mg 4; LC — Ni 99; NiMn 0,7; NiMn 4; $NiAl_4Ti$ etc.). Se discută importanţa tehnică şi economică a utilizării nichelului şi aliajelor sale în construcţie de instalaţii chimice. Datorită rezistenţei la coroziune se recomandă utilizarea Ni, aliajelor NiCu, NiCr, NiFeCr. Se arată domeniile mai importante de utilizare comparativ cu alte materiale, cu considerarea posibilităţilor de prelucrare, în special de îmbinare.

Fricke, W. şi Stumpf, H. Chem Tech. (Berlin) **23**, nr. 4/5 april.-mai 1971, p. 255—261.

Fibre de carbon — obţinere, proprietăţi, întrebuinţare. Dezvoltarea tehnicii contemporane necesită obţinere de noi materiale de construcţii capabile să suporte acţiunea temperaturilor înalte şi a mediilor corozive. Printre materialele carbon-grafitice un loc deosebit revine fibrelor de carbon, ale căror principale trăsături caracteristice sînt rezistenţă mecanică ridicată, stabilitate la mediile corosive şi impermeabilitatea la gaze.
Datorită acestor proprietăţi sortimentul produselor pe bază de fibre de carbon şi domeniul utilizării lui se lărgeşte continuu. Se descriu metodele de obţinere şi tehnologia produselor pe bază de fibre de carbon, proprietăţile (caracteristici fizico-chimice, proprietăţi electrice şi semiconductoare, structura porilor, structura cristalină, conţinut în impurităţi, stabilitate chimică şi reactivitate); utilizările în diferite domenii.
Articolul are 97 referinţe bibliografice.

Cekanova, V. D. şi Fialkov, A. S., Usp. Him., **40**, nr. 5, mai, 1971, p. 777—805.

CHIMIE ANORGANICĂ

Obţinerea şi purificarea sulfurii de fier. În prezent, sulfura de fier FeS, se obţine prin următoarele procedee: combinarea directă a sulfului cu fierul; descompunerea termică a piritelor în atmosferă de hidrogen sulfurat, la temperaturi de 550—575°C; sulfurarea cu H_2S, a gelului proaspăt de α-Fe_2O_3 în mediu acid sau alcalin; obţinerea cristalelor de FeS prin procedeul hidrotermal. Se prezintă detaliat primul dintre procedeele arătate, bazat pe sinteza directă din elemente şi se propune o metodă originală de purificare de oxigen a produsului finit.

Vaniukov, A V., Bistrov, V. P. şi Babaşov, I. S., Ţveti Metalli, **44**, nr. 5, mai 1971, p. 32—34.

Difluofosfatul de nitrozil. A fost sintetizat un nou compus — difluofosfatul de nitrozil — care s-a obţinut prin reacţia dintre clorura de nitrozil şi acidul difluofosforic, la 0°C, conform reacţiei:

$$NOCl + HPO_2F_2 = NOPO_2F_2 + HCl.$$

Acidul difluofosforic a fost obţinut în prealabil prin reacţia:

$$P_2O_5 + 3HF = HPO_2F_2 + H_2PO_3F$$

realizată la temperatura de — 78°C. Difluofosfatul de nitrozil cristalizează în sistemul rombic şi, după cum rezultă din studiul spectrelor în I. R., are o structură predominant ionică: $NO^+PO_2F_2^-$. S-au cercetat solubilitatea şi procesul de descompunere termică a compusului sintetizat.

Babaeva, V. P. şi Rosdovski, V. I., J. Neorg. Him. **16**, nr,. 4, apr. 1971, p. 883.

TEHNOLOGIE ANORGANICĂ

Tendințe actuale în tehnologia de fabricare a acidului sulfuric. Fabricile de acid sulfuric construite cu zece ani în urmă admiteau concentrații la coș de ordinul 2 000—3 000 p.p.m. SO_2, în timp ce astăzi legislația din diferite țări dezvoltate solicită concentrații nu mai mari de 100 p.p.m. SO_2.
Aceste norme s-au reflectat și în cele mai multe din noile tehnologii de fabricare a acidului sulfuric prin îmbunătățiri aduse procedeelor mai vechi pentru reducerea conținutului de SO_2 în gazele reziduale și recuperarea sulfului.
Ca tendințe care se generalizează în proiectarea noilor instalații, citează procedeul de dublu contact și dublă absorbție (D.C./D.A.), noi separatoare de ceață eficiente și turnuri de spălare a gazelor, utilizînd un solvent. Una din variante bazate pe procedeul D.C./D.A. permite creșterea conversiei pînă la 99,9% și reducerea conținutului de SO_2 rezidual în gaze pînă la 100 p.p.m. În același timp, datorită reducerii suprafeței schimbătoarelor de căldură, valoarea investițiilor se reduce simțitor. Un alt avantaj al acestui procedeu îl constituie faptul că el poate fi utilizat la vechile instalații, prin adăugarea unor utilaje, ca, de exemplu: schimbătoare de căldură, turnuri de spălare, pompe etc., aceste modificări conducînd, în final, la o creștere a producției cu 20—30%.
Ca materie primă pentru instalațiile modificate astfel, pot fi folosite și gazele cu conținut redus de SO_2 (5%) de proveniență pirometalurgică, deși această variantă duce la creșteri ale suprafeței schimbătoarelor de căldură și, corespunzător, a investițiilor.
Introducerea unei izolații de teflon între tola de oțel și cărămida refractară a cazanelor recuperatoare, a permis ca să se elimine dificultățile datorite infiltrării acidului sub cărămida refractară, întovărășită de puternice coroziuni. Îmbunătățiri considerabile s-au obținut și în domeniul reducerii „ceții" prin spărgătoare de ceață din teflon și introducerea catalizatorilor sferici (în loc de cilindrici) care, datorită pierderii de presiune mai reduse, necesită un consum mai mic de energie.

Browder, T. J. Chem. Eng. Progress, **67**, nr. 5, mai 1971, p. 45—50

PETROCHIMIE

Contribuția depozitării subterane a etilenei la nivelarea consumului și distribuției de olefine. Articolul descrie modul de a stoca subteran etilena în două depozite, fiecare cu o capacitate de 50 000 m^3, corespunzătoare a 15 000 t de etilenă.
Depozitele sînt amplasate într-o formațiune geologică bogată în sare amplasată la o adîncime cuprinsă între 900 și 1 000 m. Forma rezervoarelor subterane este cilindrică, avînd un diametru de 25 m și o înălțime de 100 m. Construcția lor presupune două etape, și anume: forajul și spălarea cu ajutorul saramurii.
Lucrarea pregătitoare și amenajarea depozitelor pentru a fi etanșe a durat circa 20 de luni.
Depozitele au fost folosite ca un rezervor tampon care să regularizeze consumurile de etilenă preluate de diferite instalații. Etilena depozitată subteran este extrasă cu ajutorul injectării de saramură, debitul putînd atinge 40 t pe oră.

* * * ECN Storage and Distribution Supplement, 12 iun. 1970, p. 22—26.

Folosirea procedeului Claus pentru tratarea gazelor reziduale. Reacția de bază a procedeului Claus îmbunătățit:

$$2\ H_2S + SO_2 \rightleftarrows 3\ S + 2\ H_2O$$

decurge într-un solvent în care se află dizolvat H_2S, SO_2 și catalizatorul.
Solubilitatea sulfului este scăzută, așa încît el poate fi separat în mod continuu, din amestec, prin deplasarea echilibrului către dreapta. Temperatura scăzută favorizează, de asemenea, producția sulfului dar, totuși, trebuie menținută la o limită care să împiedice condensarea apei sau solidificarea sulfului. Limitele obișnuite de lucru se situează între 111 și 156°C.
Articolul descrie principalele caracteristici tehnico-economice ale noului procedeu Claus (îmbunătățit) pentru prelucrarea gazelor reziduale industriale cu conținut de sulf.
Dintre avantajele mai principale enumerate se pot menționa următoarele: activitate mai înaltă a catalizatorului, stabilitate termică bună a catalizatorului și a solventului, suprafață maximă de contact între gaz și lichid, fără spumare.
Conversia $H_2S + SO_2$ la sulf elementar se situează între 80 și 95%, în funcție de concentrația totală a celor doi componenți (0,4 — 1,5% în vol.).
Procedeul a fost pus la punct pe baza experimentării lui într-o instalație-pilot cu o capacitate de 30 kg/zi.
Coloana de extracție a sulfului se aplică de obicei, după ce gazului i s-a aplicat un tratament de desulfurare prin procedeul Claus clasic (cu una, două sau trei trepte). O instalație cu o producție de circa 200 t sulf/zi costă circa 2,1—2,9 mil.$.

Barthel, Y. Bistri, Y. ș.a. Hydrocarbon Processing **50**, nr. 5, mai 1971, p. 89—91.

Procedeu de purificare și recuperare a bioxidului de sulf. Utilizarea combustibililor cu conținut de sulf la generarea curentului electric în centralele termo-electrice, a impus ca, în majoritatea investițiilor noi din acest sector, să se aibe în vedere măsuri pentru diminuarea și eliminarea bioxidului de sulf din aer.
Autorii descriu principalele caracteristici ale unui procedeu realizat în S.U.A. pentru purificarea unor gaze de bioxid de sulf cu recuperarea și purificarea lui în vederea utilizării la fabricarea acidului sulfuric.
Gazele sînt absorbite într-o soluție de NaOH, bioxidul de sulf fiind captat sub formă de sulfit și bisulfit de sodiu. Aceasta în continuare este descompusă într-un scruber cu ajutorul acidului sulfuric, în SO_2 și sulfat de sodiu, ultimul trecînd în celule de electroliză cu diafragmă, care regenerează NaOH și H_2SO_4. În felul acesta, procedeul poate fi utilizat în circuit închis, singurele produse finite fiind SO_2 (preluat de o fabrică de acid sulfuric) oxigenul și hidrogenul, care rezultă ca produse secundare la electroliză.
Articolul descrie, de asemenea, diferite încercări pentru a lega eficacitatea economică a acestei instalații de capacitatea instalată a centralei termoelectrice și, respectiv, de prețul kWh produs. Astfel, în cazul spălării alcaline pentru obținerea soluției sulfit-bisulfit de sodiu, valoarea investiției se situează între 2,71 și 5,40 dolari/kW h instalat. Pentru secția de recuperare a SO_2, valorile se situează pentru instalațiile anexe de acid sulfuric cu o capacitate de 200 pînă la 1200 t/zi între 2 450 și 4 900 dolari/t H_2SO_4 recuperată.

Humphxies, J. J. ș.a. Chem. Eng. Process, **67**, nr. 5, mai 1971, p. 64—68.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Eficiența economică a procedeelor de prelucrare a concentratelor de pirită. Se prezintă un studiu economic comparativ al unui număr de cinci scheme tehnologice pentru prelucrarea complexă a concentratelor de pirită, cu obținerea unui minereu de fier cu un conținut de peste 60% Fe și cu valorificarea concomitentă a sulfului și a metalelor neferoase și rare. Din punct de vedere tehnologic și economic rezultă ca fiind cea mai avantajoasă tehnologia bazată pe valorificarea cenușilor de pirită, din concentratele prăjite în prealabil, prin clorurarea volatilizantă a peletelor din cenuși.

Reznik, I. D., Lakernik, M., M. Mironova, M. N., Neiman N. M. Maiarov, A. D., Zak, M. S., Spiridonova, V. I și Harlakova, T. A., Țvet. Metalli, **44**, nr. 5, mai 1971, p. 13—18.

Solubilitatea borului în molibdenul metalic și influența borului asupra proprietăților și a structurii molibdenului. Cu ajutorul analizei microscopice s-a stabilit solubilitatea borului în molibden. La 2 000°C, în molibdenul pur se dizolvă circa 0,0125% B, iar la 1100°C, solubilitatea borului scade pînă la circa 0,004% B. Introducerea în structura molibdenului a unor cantități de 0,005—0,03% B scade intens dimensiunile cristalelor de molibden turnat și ușurează prelucrarea plastică a lingourilor de molibden. Creșterea conținutului de bor peste valoarea de 0,03% B, nu mai influențează sensibil caracteristicile metalului. Adaosuri de 0,005% B cresc alungirea relativă a molibdenului de la 2% (fără bor) pînă la 11%.

Haritonov, V. I. Makunin, M. S. și Șamrai, F. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., nr. 3, mai-iun. 1971, p. 169—171.

Sinterizarea concentratelor de tantalit cu fluosilicat de potasiu și clorura de potasiu. S-a stabilit o tehnologie de valorificare a tantalului pe linia sinterizării concentratelor de tantalit de compoziția: 55,93% Ta_2O_5; 18,93% Nb_2O_5; 1,67% TiO_2; 3,79% SnO_2; 11,3% Fe_2O_3; 2,59% MnO; 1,18% CaO; 3,97% Al_2O_3, cu K_2SiF_6 și KCl. Sinterizarea s-a efectuat pe șarje de compoziția (în greutate) concentrat: K_2 și F_6: KCl = 1 : 1,9 : 0,3 și a decurs în condiții optime la temperatura de 700°C și la o durată de 6 ore. Prin lesierea sinterului cu soluții 3% HF, la un raport lichid: solid = 10 : 1, urmată de cristalizare, s-au obținut randamente de extracție de circa 75% Ta, sub formă de K_2TaF_7.

Rafalski, W. și Syryczynska, B., Przem. Chem., **50**, nr. 5, mai 1971, p. 302–305.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Obținerea oxidului de magneziu activ și inactiv prin metoda electrochimică. Într-o serie de procese și tehnologii apare necesitatea utilizării oxidului de magneziu de puritate ridicată, în formă activă sau inactivă. A fost pusă la punct o nouă metodă de obținere a MgO de puritate ridicată, bazată pe dizolvarea anodică a magneziului metalic în soluții de clorură de amoniu și s-au stabilit condițiile de electroliză și parametrii procesului de deshidratare termică a $Mg(OH)_2$ obținut. Folosind drept materie primă anozi din magneziu cu puritatea de 99,8% se poate obține MgO cu caracteristici de „spectral pur".

Przyluski, J. și Palka, E., Przem. Chem., **50**, nr. 5, mai, 1971, p. 306.

Obținerea acizilor sulfuric și fosforic de înaltă puritate prin topirea zonară a hidraților acestora. Topirea zonară a hidratului acidului sulfuric, $H_2SO_4 \cdot H_2O$ și, respectiv, a semihidratului acidului fosforic, $H_3PO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ pot fi utilizate pentru obținerea acizilor corespunzători de înaltă puritate. Monohidratul acidului sulfuric, având punctul de topire mai scăzut decît cel al temperaturii ambiante. (+ 8,6°C), s-a purificat prin zonare în aparatură răcită. Semihidratul acidului fosforic, cu punctul de topire de 29,3°C, s-a purificat prin zonare în condiții uzuale. Hidrații acizilor prezentau după zonare o puritate ridicată, conținutul de metale grele fiind de ordinul a $1 \cdot 10^{-6}$ %. Se dau: schema aparaturii utilizate, condițiile de lucru, valorile coeficienților de repartiție a impurităților.

Stopka, P., Eckschlager, K. și Vepřek – Siška, J., Chem. Prüm., **21/46**, nr. 5, mai 1971, p. 209–213.

CHIMIE ORGANICĂ

Un studiu asupra oxidării parțiale pe cale catalitică, a hidrocarburilor VI. Influența adăugării molibdenului la catalizatorul de oxid de vanadiu asupra oxidării butenei la anhidrida maleică. Pentru lămurirea influenței adăugării MoO_3 la catalizatorul de V_2O_5 asupra selectivității și mecanismului formării anhidridei maleice, au fost efectuate oxidări de *cis* - 2 - butenă cu diferite compoziții de catalizatori V_2O_5 - MoO_3, la 350°C. S-au dedus două specificități catalitice, funcție de conținutul în Mo: în domeniul cu mai puțin de 20% - atom Mo, specificitatea este similară V_2O_5, pe cînd în domeniul cu mai mult de 50%-atom Mo, specificitatea este diferită, ducînd la randamente în anhidridă maleică de 1,2 ori mai mare decît dacă s-au folosi V_2O_5 — ca atare sau cu concentrații reduse de MoO_3. Se consideră că creșterea selectivității butenei la anhidridă maleică, atunci cînd se adaugă o cantitate mare de MoO_3 este cauzată de creșterea selectivității etapei $C_4H_4O \rightarrow$ A.M. și nu aceea în etapa $C_4H_8 \rightarrow C_4H_6$ sau $C_4H_6 \rightarrow C_4H_4O$.

Ai, M., Bul. Chem. Soc. Japan, **44**, nr. 43, mart. 1971, p. 761–765.

Oxidarea cu oxigen a derivaților tetraalchilați ai aluminiului de tipul $MAlR_4$. S-a studiat reacția de oxidare cu oxigen între —25 și 125°C în octan a compușilor tetraalchilați de tipul $MAlK_4$, în care $R = n$ - C_7H_{15}, — C_2H_{15}, iar M = Li, Na, precum și oxidarea Al(n- — $C_7H_{15})_3$, Al $(C_2H_5)_3$, (n - $C_7H_{15})_2AlCl$ și $(C_2H_5)_2AlCl$. Oxidarea acestor complecși tetraalchilați $MAlR_4$ are loc prin formarea intermediară a unui compus peroxidic $MAlR_3OOR$. Ea duce la formarea de alcooli primari cu randament de pînă la 70%.

Ca produși secundari se formează parafinele corespunzătoare, parafine dinare, olefine, esteri compuși, acizi și produși ai condensării aldol-crotonice a aldehidelor.

S-a stabilit că la oxidarea $MAlR_4$, primele două legături Al — C reacționează mai rapid cu oxigenul decît legătura a treia și a patra, formarea produșilor secundari avînd loc în principal la oxidarea ultimelor două legături Al — C. Se face o comparație între reactivitatea $NaAlR_4$, AlR_3 și AlR_2Cl în raport cu oxigenul și se arată că ea crește în ordinea arătată. Sînt expuse părerile referitoare la mecanismul oxidării complecșilor tetraalchilați și a formării produșilor secundari.

Golubev, V. K., Zaharkin, L. I. și Gavrjlenko, V. V. J. Obs. Him., **41**, nr. 5, mai 1971, p. 1051–1057.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Dehidrogenarea amestecurilor de butan-butene pe catalizator K-5 în strat fluidizat. S-a studiat dehidrogenarea amestecurilor de butan-butene pe catalizator industrial K-5 pe o instalație semiindustrială cu strat fluidizat de catalizator, la temperaturi de 570, 580 și 590°C și viteză volumară de 150 h^{-1}.

Dehidrogenarea butanului cu un conținut în butan de 95,5% și a amestecurilor de butan-butene cu conținut în n-butene variind între 19 și 29% a arătat că creșterea concentrației în n-butene în fracțiune duce la scăderea gradului de conversie a n-butanului — rezultatele obținute experimental concordînd cu valorile calculate. S-au calculat valorile coeficienților relativi de adsorbție Zr și a modificării energiei libere de deslocuire a butanului de către butene pe centrii activi ΔFo. S-au studiat dependențele: randamentului în n-butene raportat la n-butanul introdus de conținutul materiei prime — n-butene; randamentului în 1,3-butadienă raportat la fracțiunea butan-butenă introdusă și descompunerii de conținutul de n-butene al fracției; randamentului în 1,3-butadienă raportat la n-butanul introdus de conținutul în materia primă a n-butenelor, precum și dependența gradului de micșorare a randamentului în 1,3-butadienă de butanul introdus în cazul dehidrogenării amestecurilor butan-butene.

Mihailov, R. K., Kripina, S. M., Kotelnikov, G. R., Bușin, A. N. și Tiuriaev, I. I., Him. Promîșl., nr. 5, mai 1971, p. 323–326.

Echilibrul reacției de formare a melaminei din uree. Studierea echilibrului chimic a reacției de transformare a ureei în melamină la temperaturi și presiuni ridicate este îngreuiată din cauza mediului coroziv și a temperaturii de utilizare ridicate a melaminei (345°C).

Se prezintă schema instalației folosite pentru determinarea relațiilor de echilibru între presiune, temperatură și compoziție în sistemul uree—melamină—amoniac—bioxid de carbon, (300—450°C).

Se indică dependența presiunii de echilibru de temperatură și de gradul de umplere a autoclavei cu uree, dependența gradului de echilibru a transformării ureei în melamină de presiune și temperatură (izoterme și izobare) comparativ cu rezultatele obținute de alți autori.

Pentru intervalul de temperatură 355 — 425°C sînt date valorile presiunii de echilibru (305—692 kg/cm²), a gradului de umplere a autoclavei, compoziția de echilibru, grad de transformare (81,9—97,5%).

Rukevici, O. S. și Zagranicinîi, V. I., J. Prikl. Him., **44**, nr. 5, mai 1971, p. 1132–1137.

Termografia ureei și a produșilor săi de piroliză. În scopul elucidării condițiilor de formare a produșilor principali și secundari ai pirolizei ureei s-a efectuat studiul termic și termogravimetric al acestui proces. Sînt date derivatogramele ureei, biuretului, melaminei, acidului cianic, amelidei, amelinei, carbonatului de guanidină și triuretului. Analiza termică și termogravimetrică a procesului în intervalul 20—600°C a arătat că la descompunerea biuretului produșii inițiali sînt ureea și acidul cianic, acesta din urmă fiind prezent în faza gazoasă și la piroliza ureei și triuretului.

Stabilitatea termică a amelidei și amelinei este superioară celei a acidului cianic. Produsul final al pirolizei tuturor compușilor studiați este melan.

În intervalul de temperatură 450—500°C s-a identificat parțial sau total acidul hidromelanic polimerizat.

Koriakin, A. G., Galperiu, V. A., Sarbaev, A. N. și Finkelștein, A. I. J. Org. Him., **7**, nr. 5, mai 1971, p. 972—977.

MEDICAMENTE

Imide alchilate, bazice, ale acidului 1,4,5,8,-tetracarboxilic și proprietățile lor chemoterapeutice. În cercetarea unor combinații cu activitate chemoterapeutică s-a constatat că diimidele alchilate, bazice, ale acidului naftalin - 1,4,5,8 - tetracarboxilic (denumite naftaldiimide) sînt o clasă de substanțe cu un larg spectru de acțiune în vitro și la experiențe pe animale, în special împotriva *Mycobacterium tuberculosis*, lambie și amoebe.
Intensitatea și spectrul activității depind de structura radicalului bazic. Sînt date o serie de exemple care ilustrează relația structură-activitate.

Arhütz, S., Kurz, J., Plümbe, H., Bock, M. și Otten, H., Szneim — Forsch, **21**, nr. 6, iun. 1971, p. 739—763.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Posibilități de modificare a domeniului de activitate a acizilor ariloxialcancarboxilici prin modificarea funcțiilor grupei carboxilice. Se prezintă cîteva metode experimentale utilizate pentru sinteza modificatorilor de creștere ai plantelor. Substanțele sintetizate au grupa carboxilică modificată în grupă N-metoxiamidică sau N,N-dimetilhidrazidă. Au fost sintetizate și sărurile cuaternare corespunzătoare, obținute prin reacția cu iodura de metil. Cercetările s-au efectuat pornind de la preparate ierbicide cunoscute, din categoria acizilor fenoxiacetici și a acizilor racemici 2-fenoxipropionici. Derivații sintetizați au dovedit o acțiune de întîrziere asupra procesului de creștere a unor plante.

Aponowicz, B., Cudnoch, S. și Eckstein, Z., Przem. Chem., **50**, nr. 5, mai 1971, p. 278—281.

Utilizarea metodelor analizei termodiferențiale pentru studiul stabilității suspensiilor de „Maneb" (sarea de mangan a acidului fenilen-bis-ditiocarbamic). A fost pusă la punct o nouă metodologie, bazată pe analiza termodiferențială, în vederea determinării stabilității unor pesticide, în forma lor uzuală. Pentru cercetări s-a folosit preparatul „maneb" (sarea de mangan a acidului fenilen-bis-ditiocarbaminic). Rezultatele obținute sînt într-o bună concordanță cu cele ale metodei clasice, metoda elaborată putînd fi utilizată pentru controlul producției și pentru tipizarea formelor vandabile ale pesticidelor. Spre deosebire de metoda analitică clasică, cea propusă se caracterizează prin rapiditatea determinărilor.

Choinka, A. și Mosinski, St., Przem. Chem., **50**, nr. 5, mai 1971, p. 282.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea urmelor de oxigen, azot, metan și oxid de carbon în propenă pură prin îmbogățire frontală. Aparatul GACH 21 al firmei Giede K G (RDG) este modificat după o schemă prezentată, pentru a servi la determinarea urmelor de O_2, N_2, CH_4 și CO în propena pură. Gazul purtător este H_2, reacționînd la 1000°C într-un reactor de cuarț pe pulbere de crom și cuarț cu urmele de O_2 și N_2; coloana de îmbogățire este umplută cu gel de silice. Se descriu variante ale modului de lucru.
Urmele de O_2, N_2, CO, CH_4, a căror afinitate cu adsorbentul este sensibil mai redusă decît a propinei, se concentrează în coloana de adsorbție, trec în coloana de separare și sînt rezolvate cromatografic. Metoda permite dozarea urmelor de O_2, N_2, CH_4 și CO (la nivel de 1—5 p.p.m.), în volume de probă 500—1000 ml. Abaterea medie este $\pm$ 5—8%.

Doring, C. E. și Hartmann, J., Chem. Tech (Berlin), **23**, nr. 4—5 april. mai 1971, p. 275—279.

Determinarea fotometrică a beriliului cu ajutorul reactivului arsenazo III. A fost pusă la punct o nouă metodă fotocolorimetrică pentru dozarea microcantităților de beriliu cu ajutorul arsenazo III, care formează cu ionii de beriliu în mediu slab acid (pH = 4) un complex colorat în albastru-violet. Maximum de absorbție al complexului se găsește situat la 580 nm, cînd coeficientul molar de extincție a luminii are valoarea de 18 000. Se indică metoda de lucru pe baza căreia se pot efectua determinările cantitative de beriliu, fără a fi deranjate de prezența altor elemente metalice (Cu, Zn, Mg, Mn, Fe, Ti, Cr, Al, Si).

Talipov, S. T. Hadeeva, L. A. și Popova, R., Izv. Visșih Ucebn. Zavadenii, Him i Him Tehnol., **14**, nr. 3, 1971, p. 343—345.

Extracția rapidă a antimoniului cu tributilfosfat. Determinarea fotometrică directă cu verde briliant. Pentru extracția rapidă și determinarea directă, pe cale fotometrică, a antimoniului a fost elaborată o metodă nouă, care constă în extracția antimoniului din acid clorhidric 2 M, conținînd 1 M clorură de magneziu, agentul de extracție fiind o soluție de 20% tributilfosfat în toluen; din faza organică, antimoniul este apoi determinat direct fotometric la 640 nm sub formă de complex cu verde briliant.
Cu această metodă pot fi extrași 3—15 μg de antimoniu, în prezența unui număr mare de alți cationi sau anioni. Durata analizei este de circa 20 min.

Yadav, A. A. și Khopkar, S. M., Bull Chem. Soc. Japan, **44**, nr. 3 mart. 1971, p. 693—696.

Sorbenți de suprafață în strat în cromatografia de gaze. Îmbunătățirea separării compușilor avînd proprietăți apropiate în multe cazuri este în funcție de eficacitatea coloanelor întrebuințate, fapt pentru care mărirea eficacității acestora este una din cele mai importante probleme ale cromatografiei de gaze. Utilizarea în ultimii ani a sorbenților cu strat superficial a avut ca efect creșterea eficacității coloanelor cromatografice.
Sînt prezentate metodele de obținere a acestor sorbenți, particularitățile separării gaz-cromatografice pe sorbenții de suprafață (mărimi de retenție + eficacitatea coloanelor cromatografice, criterii de separare și domeniile de utilizare a acestora — cercetări fizico-chimice, scopuri analitice).
Coloanele cromatografice cu sorbenți de suprafață în strat se caracterizează printr-o valoare mică a înălțimii talerului teoretic echivalent (0,4—0,5 mm) o dependență neînsemnată a acestui taler de viteza gazului purtător și de diametrul granulei suportului solid.
Utilizarea sorbenților de acest tip permit, comparativ cu cei obișnuiți (de volum), să se micșoreze timpul de analiză (3—15 ori), micșorarea temperaturii de lucru (30—100°C) și extinderea domeniului compușilor analizați.
Articolul are 35 de referințe bibliografice.

Berezkin, V. G. și Nikitina, N. S., Usp. Him., **40**, nr. 5, ma 1971, p. 927—942.

Analiza cantitativă a etilenglicolului prin metoda cromatografiei de gaze. Au fost stabilite condițiile și metoda de lucru pentru determinarea conținuturilor mici de acetaldehidă, dietilen- și trietilenglicol și 2-metil-1,3-dioxolan în etilenglicolul tehnic.
Cele mai bune rezultate s-au obținut utilizînd drept fază solidă „CARBOWAR 20 M" (producție C.S.R.).

Singliar, M. și Rendkova, I., Chem. Prüm., **21/46**, nr. 5 mai. 1971, p. 229—232.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: Bd. N. Bălcescu nr. 16, sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamente pentru biblioteci, cabinetele tehnice individual se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu, nr. 16 cont 640—301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamente individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică « Arta Grafică ». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43404

GRUPUL INDUSTRIAL DE SĂPUN ŞI DETERGENŢI
DERO
DERO IDEAL
DERO LUX
DERO CRISTAL
PERLAN ALB
PERLAN ALBASTRU
PERLAN 15
PERLAN
TRIAL
DETERGENŢI
DEVAL
DEVAL UNIVERSAL
DEVAL LUX
DEVAL V

CONDUCTE DE STICLĂ SIAL®

Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică în vertical, din masa de sticlă specială, borosilicat Sial.® Această sticlă prezintă o rezistență mare chimică și mecanică și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale.

Țevile de sticlă sînt produse cu diametru interior de 15, 25, 32, 40, 50, 60, 65 mm, cu lungimi pînă la 3000 mm, însoțite de o serie completă de piese auxiliare. Parametrii tehnici ai posibilităților de folosire : presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130° C, șoc termic 90 °C la creșterea temperaturii, și 60°C la scăderea temperaturii, fac posibilă folosirea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, care lucrează cu transportul de fluide.

Importator: TEHNOIMPORT, C. P. 110—București. MAȘINIIMPORT, Calea Victoriei 133, București
Producător: Slovenské závody tehnického skla. Bratislava, Cehoslovacia
Exportator: GLASSEXPORT A. G., Liberec, Cehoslovacia

PUBLICOM

Turbocompresorul centrifugal cu un singur corp TK6 RMD 44-Vera, construit în uzina modernă CKD — Secția compresoare, este destinat folosirii în industria petrolieră și petrochimică, fiind folosit la comprimarea amestecurilor de hidrocarburi cu greutate moleculară variabilă astfel încît să se obțină o presiune constantă la refulare. Acest turbocompresor a fost elaborat astfel încît să corespundă condițiilor severe de funcționare impuse de industriile moderne, adică consum redus de energie, siguranță în funcționare mărită, care să garanteze o exploatare permanentă timp de circa 8 000 h/an.

Rotorul, confecționat din oțel înalt aliat, este montat pe două lagăre radiale dintre care unul este combinat cu un opritor care preia forța longitudinală care ia naștere în rotor; acesta este constituit din șase roți mobile. Etanșeitatea reciprocă între aceste roți mobile este asigurată prin îmbinări de etanșare cu labirint. Pentru a se împiedica scăpările de gaze din corpul compresorului în sala mașinilor în timpul funcționării, turbocompresorul a fost prevăzut cu o cutie de etanșeitate cu ulei, de construcție CKD.

Turbocompresorul se adaptează la diferitele condiții de exploatare în funcție de compoziția diferită a amestecului aspirat care variază cu instalațiile cu care lucrează.

TURBOCOMPRESORUL TK 6 RMD 44 (VERA) PENTRU AMESTECURI DE HIDROCARBURI

Debitul turbocompresorului este de 13000 m^3/h, presiunile de aspirație 1,02 kg/cm^2, presiunea finală la refulare 13 kg/cm^2, viteza de regim 13 200 rot./min.

Noua concepție a acestui aparat, care se distinge prin reducerea numărului de roți mobile, constituie un deosebit aport pentru beneficiar, deoarece se manifestă printr-o gamă largă de reglaj, printr-un gabarit redus care rezolvă economie de spațiu, printr-o exploatare comodă datorită automatizării, prin reducerea numărului de piese de schimb (aceleași aparate servesc la diferite utilizări).

PENTRU O DOCUMENTARE MAI DETALIATĂ, VĂ RUGĂM SĂ VĂ ADRESAȚI EXPORTATORULUI EXCLUSIV AL TURBOCOMPRESOARELOR

pragoinvest

ÎNTREPRINDERE DE COMERȚ EXTERIOR,
CUTIA POȘTALĂ 890, PRAGA 9, CEHOSLOVACIA.

ČKD PRAHA

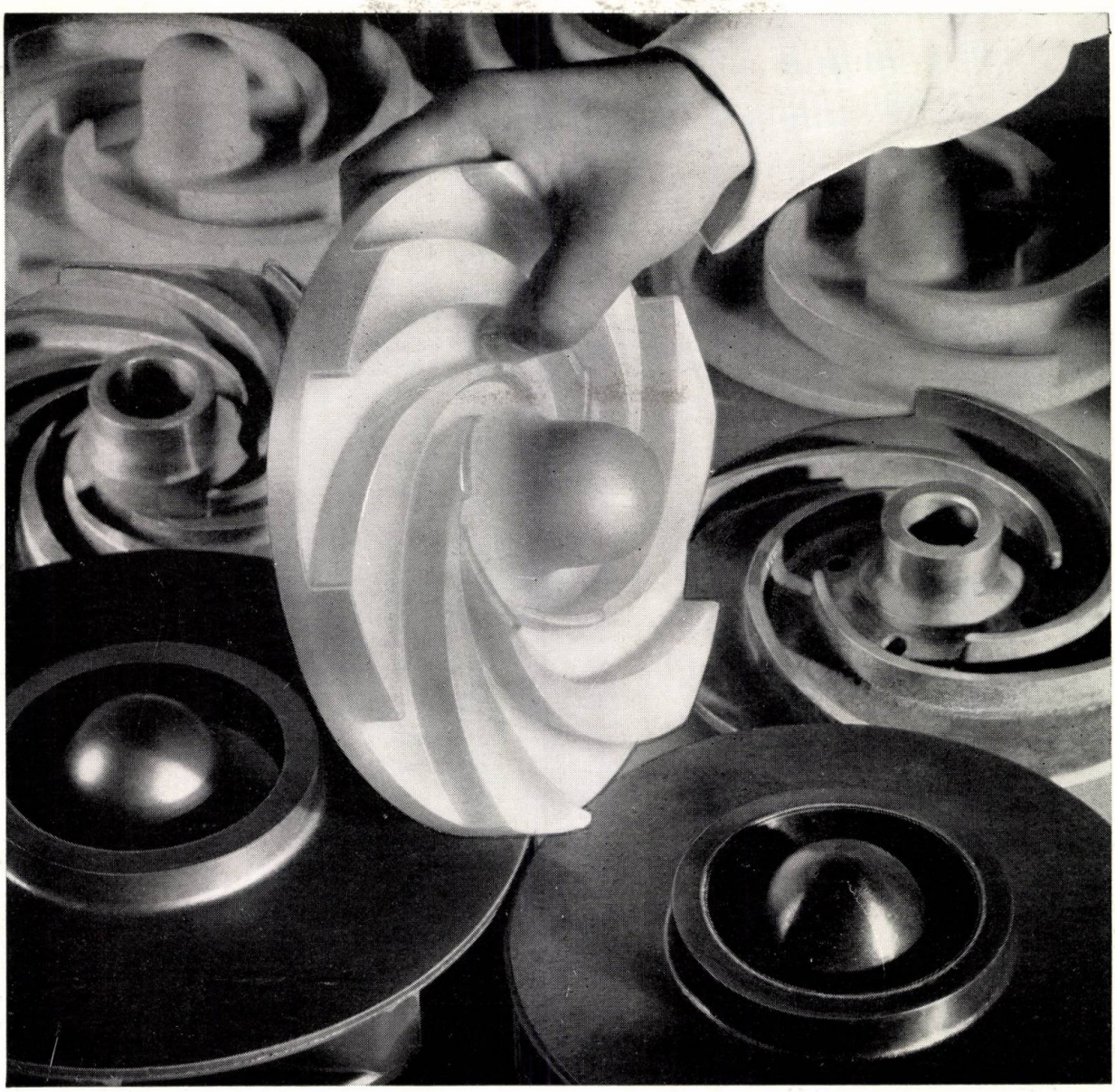
Din programul nostru de producție

VEBA reunește interese chimice vaste sub denumirea nouă VEBA-CHEMIE AG.
Știința și tehnica formează fundamentul programului de producție în uzinele Gelsenkirchen, Bottrop, Wanne-Eickel, Embsen, Langelsheim, Erkenschwick și Drütte.

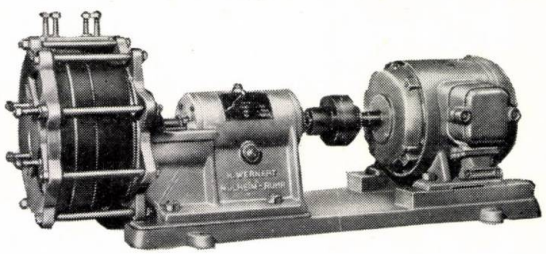
Știință și experiență sînt bazele pentru produsele care găsesc o intensă aplicație în sectorul chimic. Noi vă prezentăm aici un sector din programul de producție al VEBA-CHEMIE AG.
La cerere transmitem gratuit materiale de informație, mostre și acordăm asistență tehnică.

VEBA-CHEMIE AG

Abteilung SA 59, D 466 Gelsenkirchen-Buer · Telefon (02322) 3861 · Telex 824881
Informatiuni puteți primi din partea reprezentantului nostru:
Firma BRENNTAG GMBH, Abteilung SA 59, D 433 Mülheim (Ruhr), Postfach 320
Telefon: (0213 3) 3021, Telex: 856708 brtgd



Alegerea corectă este hotărîtoare!



În special în cazul transportului de acizi şi alte substanţe agresive. Alegerea judicioasă a materialului de fabricaţie în raport cu substanţele de transportat, conferă pompelor noastre toate calităţile necesare unei pompe de acizi. Pompele Wernert sînt apreciate de un cerc larg de beneficiari în întreaga lume.
Indicaţi tipul de substanţă care urmează să fie transportată şi noi alegem materialul optim pentru pompele D-voastră, ca, de exemplu, răşini fenolice, asplit presat, PVC, polipropilenă, polietilenă cu greutate moleculară mare sau alte materiale plastice moderne.
În anul 1928 am produs prima pompă din material plastic pentru transportul acizilor.

Şi de la această dată construim mereu noi tipuri, elaborăm noi proiecte. Spre exemplificare, prezentăm pompa noastră RCH 1000: este fabricată din polietilenă de joasă presiune, cu greutate moleculară mare.
Acest material este caracterizat printr-o deosebită rezistenţă la agenţi chimici şi rezistenţă mare la uzură. Specialiştii noştri merg în pas cu progresul rapid, deci în avantajul D-voastră. Vă punem la dispoziţie experienţa noastră pentru rezolvarea problemelor D-voastre. În acest fel puteţi realiza o scădere a preţului de cost şi o creştere a productivităţii.
Vă rugăm să ne scrieţi, şi noi vă vom răspunde imediat conform dorinţelor D-voastre.

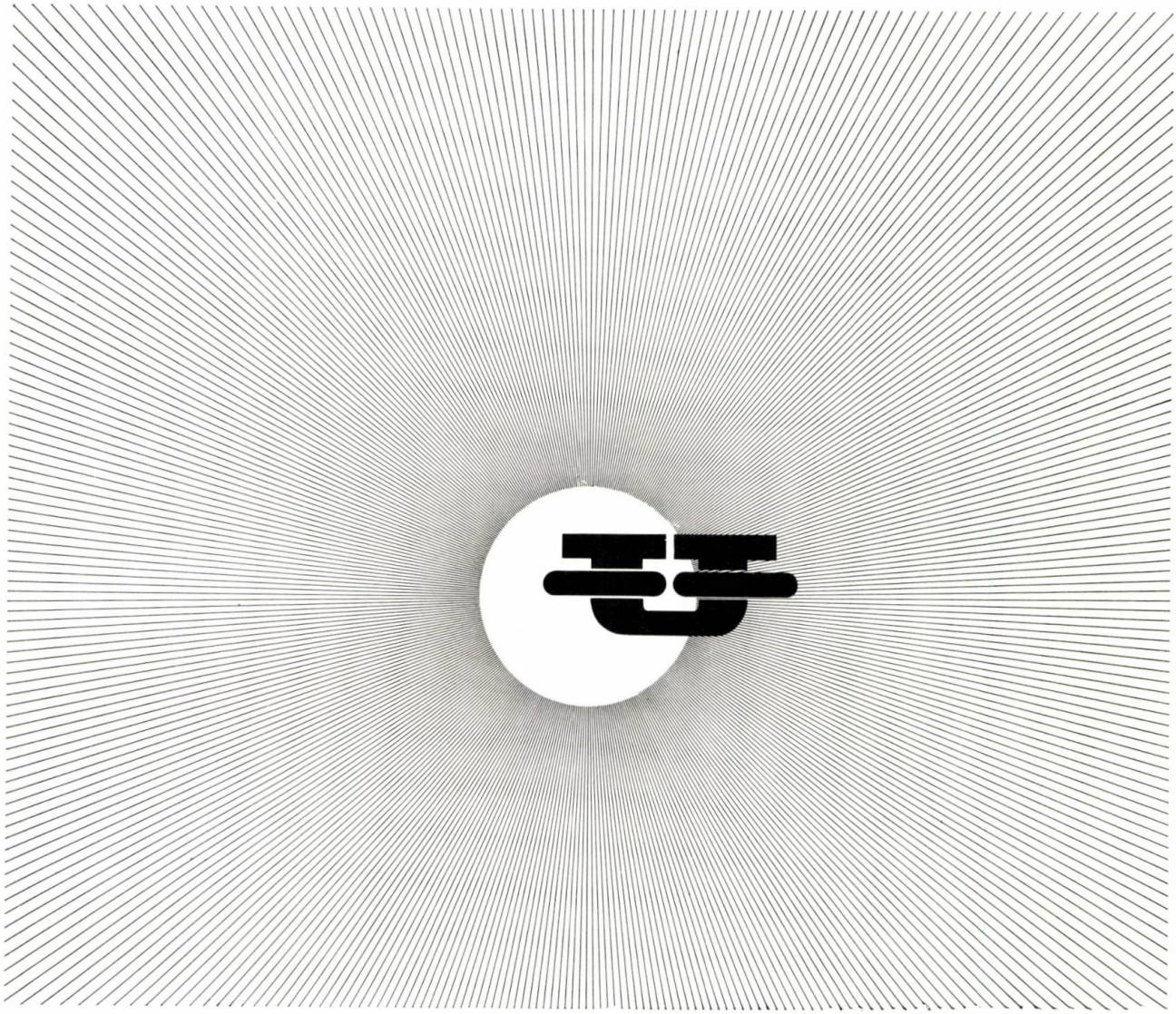
H. WERNERT & Co. KG. — 433 Mülheim (Ruhr) R. F. a Germaniei

Aveţi probleme cu acizii?

WERNERT–PUMPEN

PUBLICOM

A 1259



UGILOR

O marcă cu renume mondial

Bazîndu-se pe calitate, varietate mare a produselor,
UGILOR exportă cu regularitate în peste 30 de țări
UGILOR este prezent în cinci continente
UGILOR produce în prezent 200 000 t/an monomeri acrilici
UGILOR, o societate franceză care trece frontierele

Pentru a primi gratuit o documentație, bifați produsul sau produsele din gama care vă interesează :

- ● ACRILONITRIL
- ● ACID CIANHIDRIC
- ● ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- ● METACRILAT DE METIL
- ● METACRILAT DE ETIL
- ● METACRILAT DE BUTIL
- ● METACRILAT DE IZOBUTIL
- ● METACRILAT DE HEXIL
- ● METACRILAT DE HEPTIL
- ● METACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ● METACRILAT DE LAURIL
- ● METACRILAT DE STEARIL
- ● METACRILAT DE DIMETIL-AMINOETIL
- ● MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ● MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- ● DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ● ACID METACRILIC
- ● ACRILAT DE METIL
- ● ACRILAT DE ETIL
- ● ACRILAT DE BUTIL
- ● ACRILAT DE IZOBUTIL
- ● ACRILAT DE HEXIL
- ● ACRILAT DE HEPTIL
- ● ACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ● ACRILAT DIIZOOCTIL
- ● ACID ACRILIC
- ● ACRILAMIDĂ
- ● ACETONITRIL

BON DE DECUPAT

Nume .... Instituție .....

Adresă .....

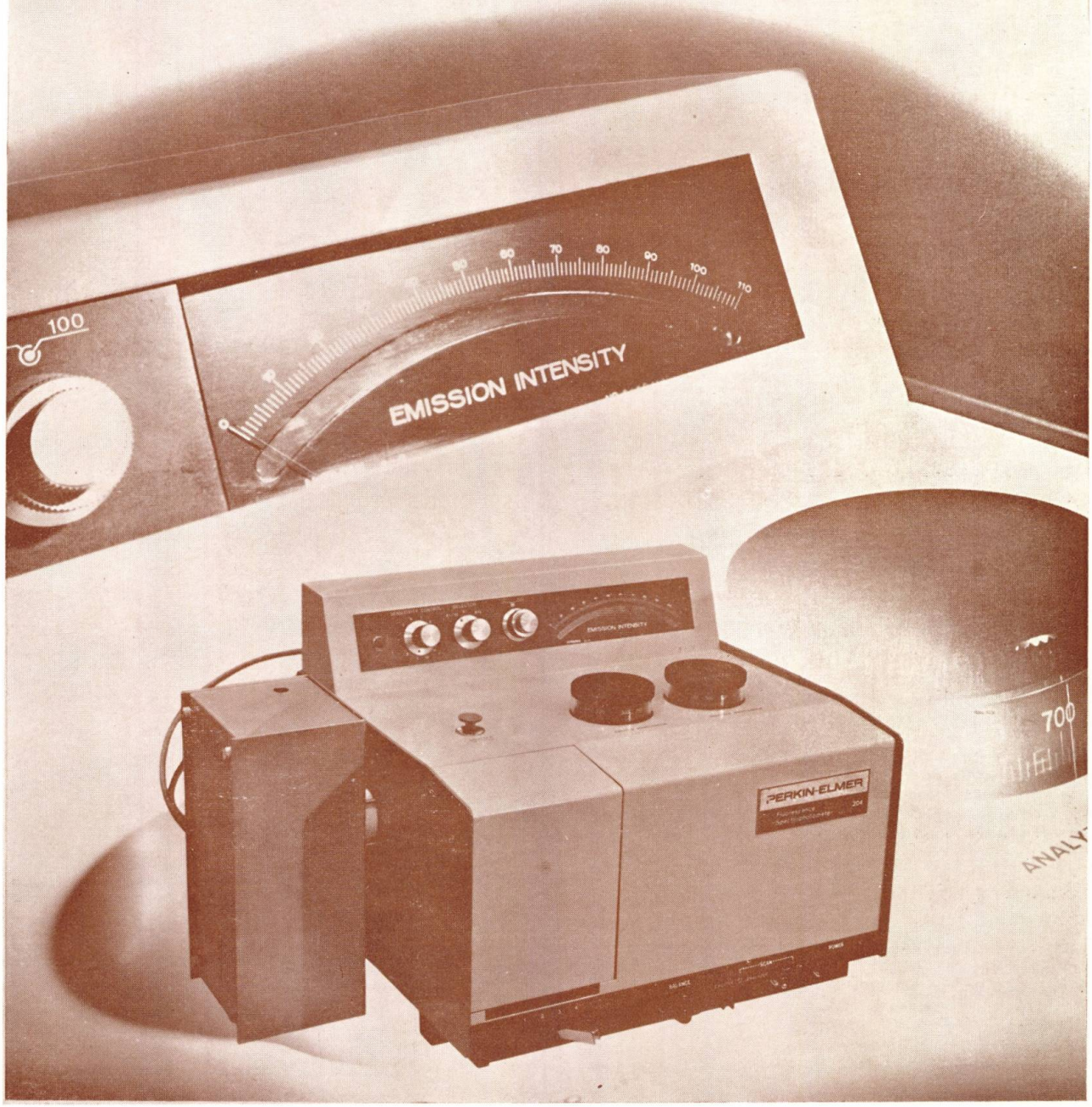
Trimiteți acest bon completat la Direction Commerciale UGILOR, 5, rue du Général Foy, Paris 8, — FRANCE — Tel. 292.31.00

LISTA REPREZENTANȚELOR ÎN STRĂINĂTATE 1970

CARST & WALKER PTY LTD. — Africa de Sud — 37 Von Brandis Street Johannesburg
BRENNTAG GmbH — Republica Federală a Germaniei — Reichspräsidentenstrasse 21/25 433 Mulheim/Ruhr
JUAN P. DENIS — Argentina — Avenida Roque Saenz Pena. 846 Off. 402/401 BUENOS AIRES
BROWN & DUREAU Ltd. — Australia — Kavanagh & Ireland Streets South MELBOURNE, 3205 Vic. 38—44 Mountain Street SYDNEY 2000 N.S.W.
DONAU CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT — Austria — Am Neumarkt 10 — Postfac 30. 1037 WIEN
ETS V. MARCOUX — Belgia — 4/10, rue du Dobbelenberg 1130 BRUXELLES
SCANBRAS INDUSTRIAL e COMERCIAL S.A. — Brazilia — Rue Marquês de Itú, 70—10 Sao—Paulo
KEXITURA A/S — Danemarca — Römersgade 3 COPENHAGUE K
UGIMICA S. A.— Spania — Torre de Madrid Princesa, 1 — Planta 10 nr. 11 MADRID 8
KINGSLEY & KEITH (CHEMICALS) Ltd. — Anglia — Suffolk House George Street CROYDON, CR 9 3 QL
MANFRED GOTTESMANN — Israel — 22, Lilienblum Street TEL — AVIV
UGITALIA SPA — Italia — Via Privata Vasto 1 — 20121 MILAN
CIA MEXICANA FRANCOLOR SA. — Mexic — Calz. de los Callos, 1 Al 5 MEXICO 17 DF
BROWN & DUREAU Ltd. — Noua Zeelandă — 14 Heather Street Parnell AUCKLAND 1
NEFRAM-CHEMIE N. V. — Olanda — NIJENBURG 75 Buitenveldert AMSTERDAM
A. F. GOUVELA Lda — Portugalia — Avenida Infante Santo 52—10 LISBONNE
AKTIEBOLAGET TREBEC — Suedia — Floragatan 2 S 102 45 STOCKHOLM 5
SUGRO S. A. — Elveția — Sevogelstrasse 21 BALE
PABALK TICARET LIMITED SIRKETI — Turcia — Meşrutiyet Caddesi No. 99/1 Tarhan Han ISTAMBUL
UGINE INDUSTRIES INC. — S.U.A. — 745 Fifth Avenue NEW YORK 10022. N.Y.
MARCEL LEVECQ — Iugoslavia — 18, rue Volney — Paris 2e FRANCE

Împreună cu fiecare spectrofluorimetru Perkin—Elmer, model 204, veți primi două macromotoare

Perkin—Elmer Ges.m.b.H., Rotenhofgasse 17, A-1100 Wien
Tel: (0222)64 36 45. Teleks: 1—2078



VREȚI SĂ LUCRAȚI

cu o centrifugă
în laboratorul Dvs.,
la spital,
la clinică,
în industria farmaceutică
pentru procese de:
- separare
- limpezire
- sedimentare
- determinarea granulației
- emulsionare

în petrochimie,
în fabricația de seruri,
în industria laptelui,
în serviciu de transfuzii de sînge?

AVEȚI NEVOIE:

- de un cap combinat pentru centrifugare oblică și orizontală?
- de un adaptor pentru viteza de 18 000 rot/min?
- de o temperatură de — 15°C?
- de un adaptor hematovit?
- de o performanță de 30 000 rot/min?
- de o accelerație de 22 000 g?
- de o funcționare continuă?
- de o centrifugă specială butirometrică sau pentru buteliile de sînge?
- de condiții de lucru sterile?

Adresați-vă la METRIMPEX !

LZ-207 centrifugă de masă, de laborator;
LZ-208 centrifugă de masă, universal, de laborator;
LZ-301 centrifugă universală de laborator;
LZ-402 centrifugă de laborator refrigerabil;
LZ-501 supercentrifugă de laborator;
LZ-502 supercentrifugă cu spațiu de lucru închis;
LZ-702 centrifugă de laborator butirometrică;
LZ-801 centrifugă de laborator pentru buteliile de sînge.

Metrimpex Societate majoră, pentru Comerțul exterior de instrumente.
Budapest V., Münnich F.V. 21
Adresă: Budapesta 62 C.P. 202, Ungaria
Telegrame: Instrument Budapest
Telefon: 126—620.

Mase de contact din vanadiu din Bitterfeld

Masele de contact din vanadiu, produse de noi, sînt catalizatori cu activitate mărită pentru oxidarea SO_2.
Acestea sînt contacte cu un grad mărit de sulfatizare care asigură o dare rapidă în funcțiune a instalațiilor de acid sulfuric, respective.

Informații în legătură cu exportul:

CHIMIE-EXPORT-IMPORT

RDG — 1055, Berlin, Storkower, Str. 133
Telex 011 2171 ahbc

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

BITTERFELD

Tipuri speciale din oferta noastră:

Masă de contact din vanadiu—WN F

corespunzătoare celor mai mari exigențe.
Punct autotermal: 400—435°C

Masă de contact din vanadiu — SZN F

este o masă specială de aprindere cu activitate mărită, aplicabilă îndeosebi la intervale de temperaturi joase.
Punct autotermal: 395—425°C

Masă de contact din vanadiu — G

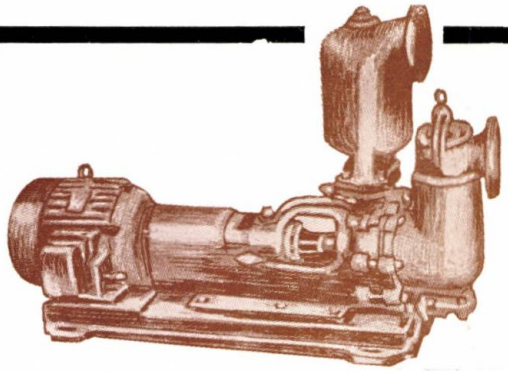
utilizabilă în toate etajele.
Acest catalizator poate fi întrebuințat în intervalul de temperatură de la 400 la 600°C.
Avantajele maselor noastre de contact din vanadiu prezintă următoarele avantaje:

- au un înalt grad de conversie
- și o durată mărită de serviciu

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

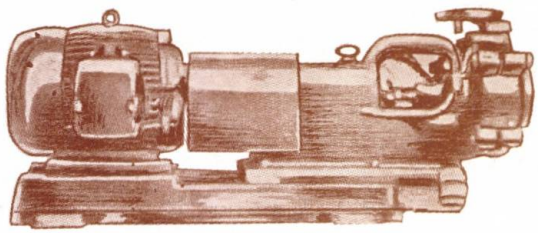
BRITISH La BOUR PUMPS



TIPURILE UHL ŞI UPL
Capacităţi pînă la 354 m³/oră (1300 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 61 m (200 picioare)

Pentru aplicaţii cu autoamorsare

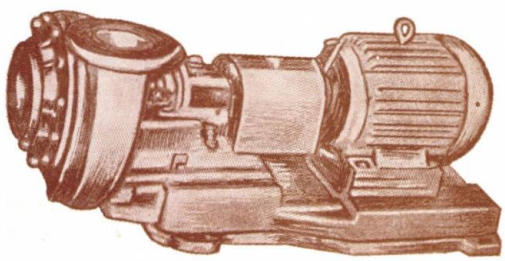
Aceste pompe moderne cu autoamorsare, au o înălţime de aspiraţie a apei garantată, de 6,1 m. (20 picioare) la o temperatură şi presiune normală; nu se folosesc supape de aspiraţie şi supape de reţinere. Ele pot fi folosite pentru lichide cu un conţinut de solide pînă la 40% în volum.



TIPUL DZT
Capacităţi pînă la 270 m³/oră (1000 g/m)
Înălţime de pompare pînă la 61 m, (200 picioare)

Pentru uzul general şi pentru aplicaţii chimice corosive

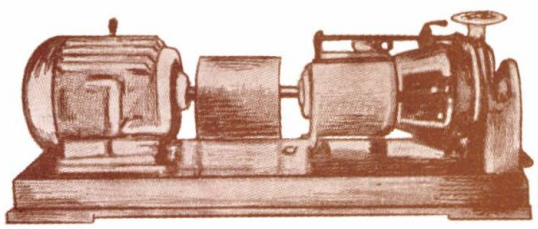
Acest sortiment de pompe este destinat uzului general pentru manipularea lichidelor corosive, a solvenţilor şi suspensiilor. Construcţia acestor pompe asigură prin îndepărtarea brăţărilor de ţeavă, un acces uşor la interiorul pompei şi la rotorul de curăţire.



TIPUL Q
Capacităţi pînă la 270 m³/oră (1000 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 45,6 m (150 picioare)

Pentru utilizări generale şi chimice corosive

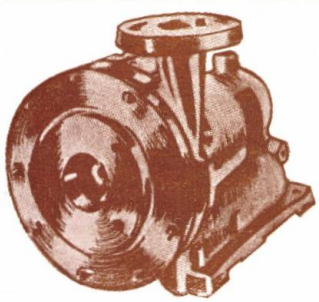
Carcasa triplu elicoidală permite o manipulare eficientă excepţională, chiar şi la capacităţi mari; această construcţie de pompă permite o mai bună manipulare nu numai a aerului şi vaporilor, ci şi a solidelor suspendate.



TIPUL MSZ
Capacităţi pînă la 81 m³/oră (300 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 91,2 m (300 picioare)

Pentru aplicaţii implicînd procese calde

Această pompă se foloseşte în industria petrolieră şi petrochimică la manipularea hidrocarburilor şi a distilatelor la temperaturi pînă la 425°C. Construcţia sa reduce la minimum timpii de oprire, iar agregatele rotative pot fi îndepărtate fără a se deranja alinierea. La cerere pot fi livrate şi versiuni complet învelite, cu presetupe, postamente şi lagăre răcite cu apă.



TIPUL T
Capacităţi pînă la 74 m³/oră (270 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 76 m (250 picioare)

Din titan solid pentru aplicaţii chimice

Sortimentul T este confecţionat din piese forjate de calitate comercială, din titan pur sau din aliaje de titan, binecunoscute pentru rezistenţa lor la atacul multor produse chimice corosive. De asemenea, se oferă şi zirconiul şi tantalul ca material de construcţie.

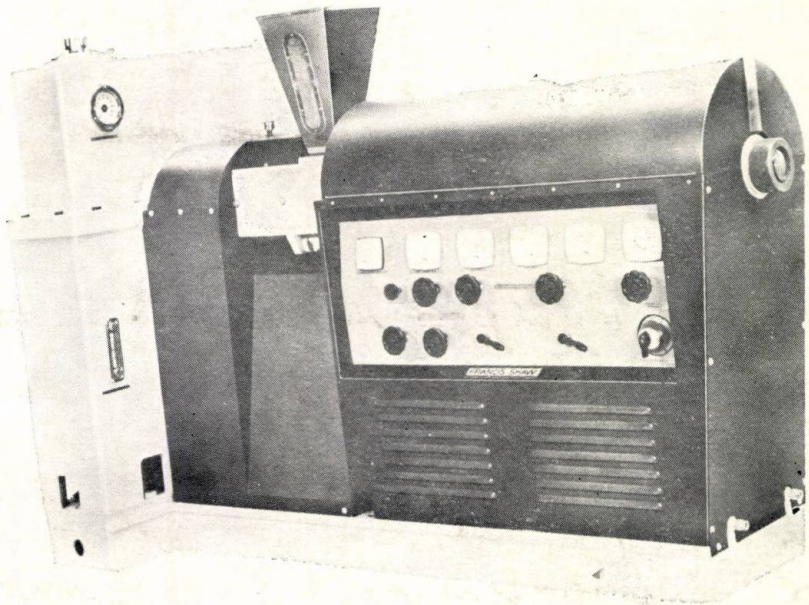
BRITISH
La BOUR
PUMP COMPANY LIMITED

DENINGTON INDUSTRIAL ESTATE, WELLINGBOROUGH NORTHANTS. ENGLAND, TEL: WELLIGBOROUGH 5080 TELEX: 31428, CABLURI: LA BOUPUMP WBORO

PUBLICOM

ESTE O MAȘINĂ DE ÎNALTĂ EFICIENȚĂ, DE MARE PRODUCTIVITATE ȘI UȘOR ADAPTABILĂ

EXTRUDERUL DE CAUCIUC CU ALIMENTARE RECE



FRANCISSHAW

Conceput pe baza standardelor metrice Extruderul Shaw are un tambur cu aerisire de 15 : 1 L/D prevăzut cu un dop de ventilație. Mecanismul de avans cu role și ambreiaj de alunecare, acceptă atît cauciucul natural cît și cel sintetic, sub formă de benzi sau bucăți mari; sortimentul standard cuprinde mașini de 60, 90, 120 și 150 mm.

În laboratorul nostru se găsește o mașină de 90 mm, la dispoziția cumpărătorilor pentru demonstrații și apreciere.

Cereți relații detaliate despre mașina de tăiat Shaw, proiectată pentru transformarea plăcilor de cauciuc în bucăți potrivite pentru a fi alimentate într-un extruder.

Îndelungata noastră experiență în proiectarea și fabricarea instalațiilor pentru industria de cauciuc și materiale plastice ne dă posibilitatea să proiectăm instalații complete, efectuînd montajul și punerea în funcțiune. Francis Shaw Service vă stă la dispoziție în orice țară.

VULCANIZARE ÎN PAT FLUIDIZAT

Procesul de vulcanizare continuă — o metodă de vulcanizare continuă a unor pigmenți de cauciuc solid sau spongios de calitate superioară — are loc în Ballotini, (cu sfere mici de sticlă), care, cînd sînt fluidizate, posedă caracteristicile dezirabile ale unui lichid în fierbere ușoară, încălzind în mod simetric suprafața produsului extrudat. Particulele fluidizate sînt folosite datorită transferului lor de căldură ridicat; reglarea temperaturii în cadrul unei toleranțe de ± 2°C, este realizată prin folosirea unui dispozitiv de reglare cu mai multe puncte.

Mașina este fabricată pe baza unei licențe a firmei RAPRA.

Engineers to the rubber and plastic industries

FRANCIS SHAW

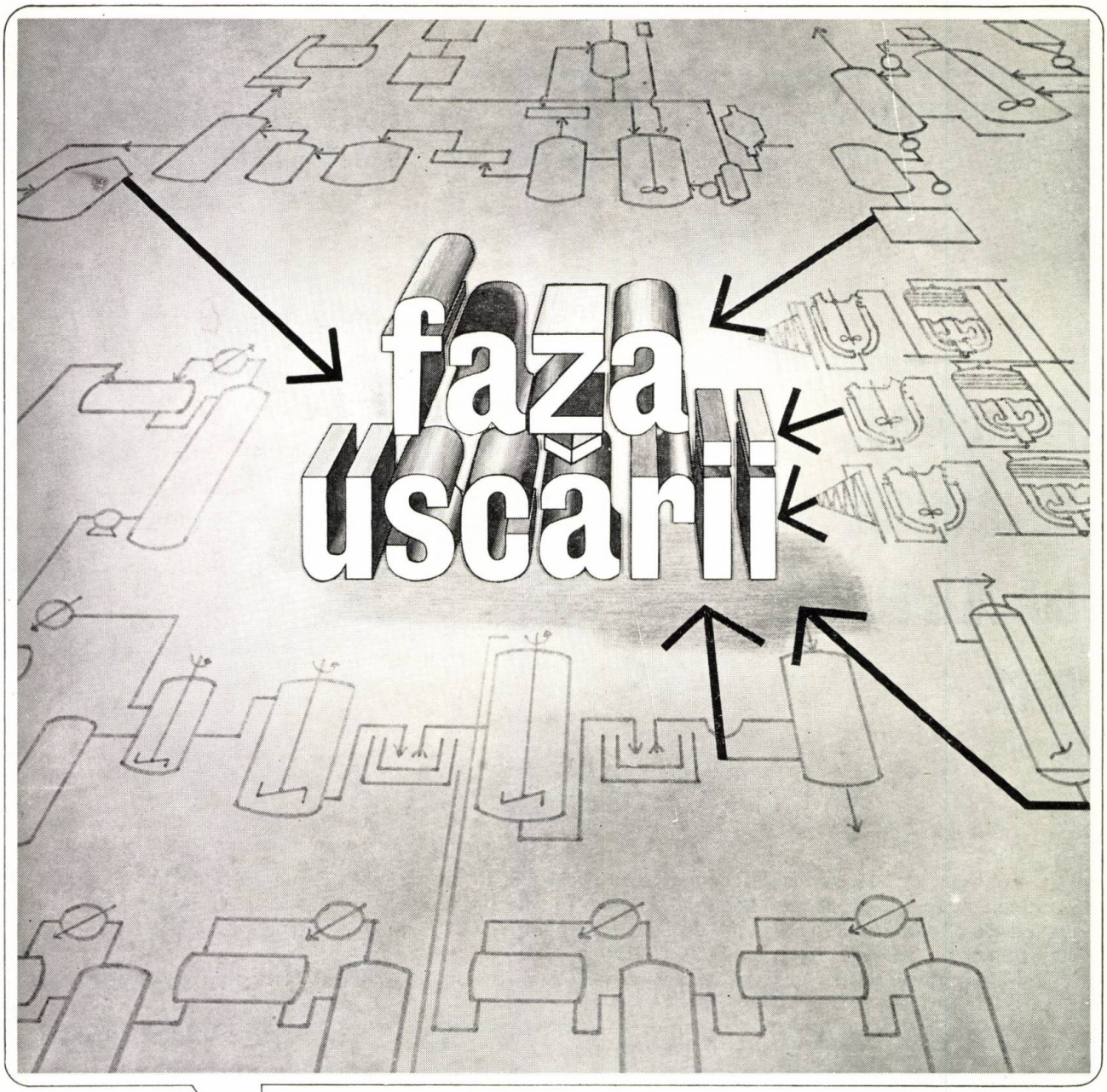
FRANCISSHAW

Francis Shaw & Co. Ltd.,

MAȘINI INDIVIDUALE, FABRICI ȘI INSTALAȚII COMPLETE PENTRU INDUSTRIILE DE CAUCIUC ȘI MATERIALE PLASTICE

Biroul de vînzări: Manchester, Anglia
Telegrame: Calender Manchester,
Tel.: 061.223 1313
(15 linii). Telex: 667 057
Birouri în Londra, Birmingham și Canada
Agenți și deținători de licență în lumea întreagă.

PUBLICOM



Indepărtarea apei - a solvenților - monomerilor
dintr-un

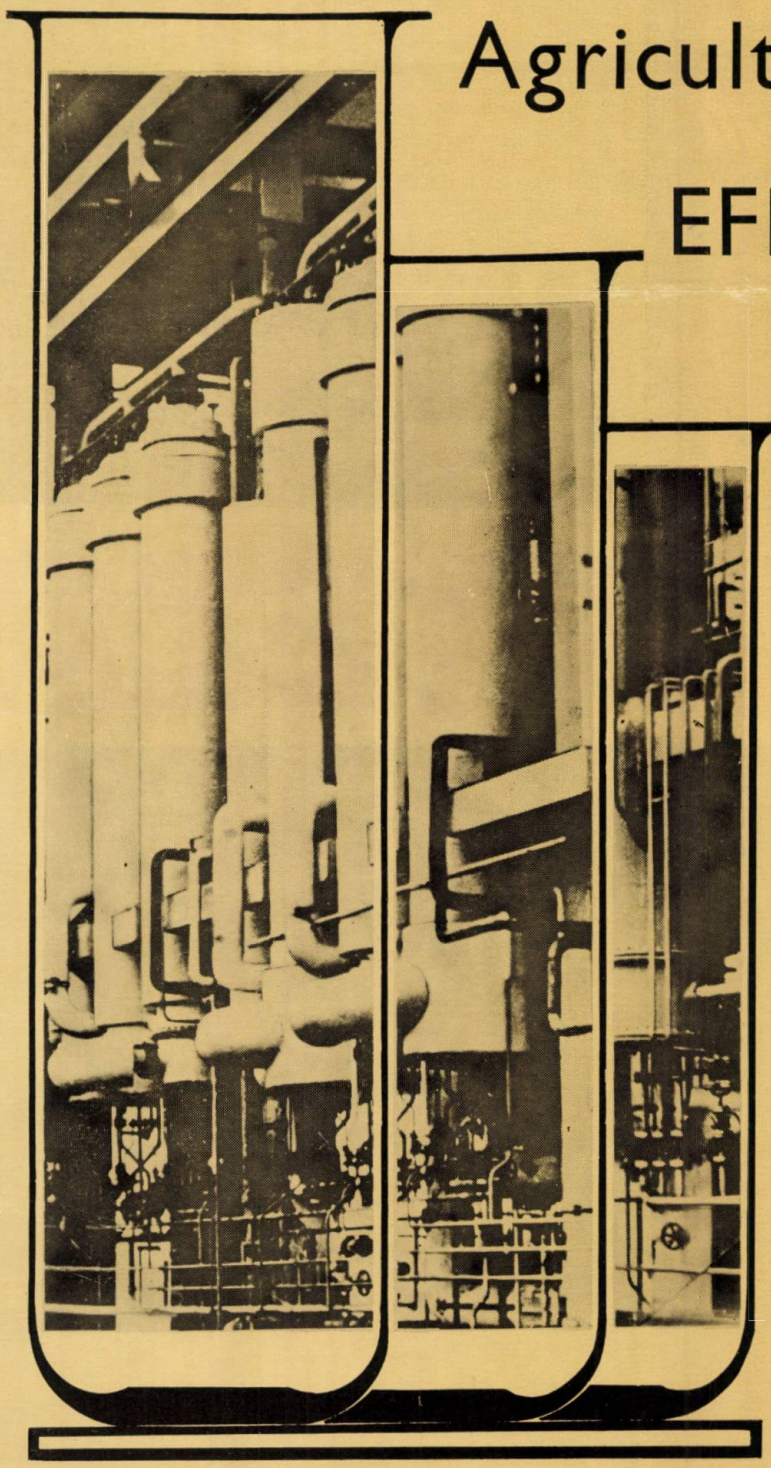
POLIMER

în instalațiile de uscare prin pulverizare, pneumatice și de evaporare sub vid

NIRO ATOMIZER
Suspended Particle Processing

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Tel.: (01) 69 10 11 . Telegr.: Atomniro. Telex 15603

PUBLICOM



Agricultură

EFICACE

Îngrășăminte

EFICACE

Îngrășămintele NPK—se pot utiliza ca noi tipuri de îngrășăminte complexe granulate.

Avantajul îngrășămintelor NPK — în comparație cu îngrășămintele simple— rezultă din eficacitatea mărită în sol și din economiile considerabile care se realizează în producție, manipulare și încorporare.

Instalația industrială pentru obținerea îngrășămintelor complexe NPK, s-a construit după procedeul cehoslovac, într-o mare unitate din Republica Socialistă Cehoslovacă, după mulți ani de experiență într-o stație pilot, la o capacitate apreciabilă de 500 t/zi îngrășăminte NPK de tipul 12 — 20 — 20, dînd satisfacție deplină. Separarea continuă a azotatului de calciu, printr-un procedeu de cristalizare prin răcire directă — cea mai importantă secție din instalație — este protejată prin brevete în Republica Socialistă Cehoslovacă, în numeroase țări din Europa, și în alte continente.

Technoexport

Societate pe acțiuni pentru comerț exterior
Václavské nám. 56. Praha I. Cehoslovacia

Utilizați cu succes produsele românești de

OXO-SINTEZA

iBUTANOL

- destinat producției esterilor butilici, ca solvent pentru plastifianți, lacuri și vopsele; agent de extracție la fabricarea esențelor, parfumurilor, drogurilor; în industria maselor plastice est.

nBUTANOL

- solvent la fabricarea pielei artificiale, în industria lacurilor și vopselelor, rășinilor artificiale; intermediar în industria maselor plastice și a plastifianților; agent de extracție la fabricarea antibioticelor, vitaminelor, hormonilor, uleiurilor, drogurilor

Producător:

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE

RIMNICU-VILCEA

ROMANIA

Exportator: CHIMIMPORT

Bd. Republicii nr. 10 București—România
Telefon: 16 06 36 Telex: 184 și 185

UN COLABORATOR PREȚIOS ÎN PROGRESUL INDUSTRIEI CHIMICE

IPROSIN

Institut de Proiectări pentru Industria Chimică Organică de Sinteză, Medicamente și Fibre Sintetice

BUCUREȘTI — ROMÂNIA

care elaborează: ENGINEERING COMPLET necesar realizării instalațiilor chimice pentru:

● Medicamente de uz uman și veterinar, produse de sinteză, vitamine, medicamente antituberculoase, antipiretice, sulfamide, antibiotice, instalații de condiționare a medicamentelor, soluții injectabile, dragefiere, comprimate etc., instalații universale, extracte plante și opoterapice, sinteze fine, opiacee, biostimulatori ● Produse organice de sinteză: acid benzoic, benzoat de sodiu, acid salicilic și coloranți și intermediari, coloranți de sulf, coloranți azoici, coloranți antrachinonici, coloranți de dispersie și complecși, FENILBETANAFTILAMINA, betanaftol, acid H, acid Gama, alfanaftilamidă, acid Betaoxinaftoic, anilină, etc, solvenți organici ● Fibre chimice: poliamidice, (nylon 6), rețele cord, fibre polinitrilacrilice, fire și fibre poliesterice, fire și fibre artificiale celulozice ● Alte produse: negru de fum semiactiv, activ de înaltă abraziune, acetilenă din carbid, clei de oase și gelatină, lacuri și vopsele, uleiuri, rășini sintetice, produse prelucrate din mase plastice, anvelope, plastifianți, detergenți biodegradabili

Exportator: PETROM, Bd. Nicolae Bălcescu 22 ✧ Tel.: 15.69.64 ✧ Telex: 374 ✧ București — România

1972 JAN 2 0

IPROCHIM

La dispoziția dvs. o bogată și multilaterală experiență în

LUCRĂRI DE INGINERIE CHIMICĂ

realizate de

IPROCHIM

Institut de Proiectări pentru Industria Chimică, Organică și Petrochimică

BUCUREȘTI — ROMÂNIA

- Lucrări complete pentru realizarea unei investiții, la elaborarea — în calitate de proiectant general — a întregii documentații tehnice
- Lucrări de consulting constînd din:
  - studierea condițiilor economice și financiare din țara beneficiarului în legătură cu fundamentarea unor investiții;
  - analizarea posibilităților de exploatare a unor rezerve naturale și energetice, ca și a unor materii prime;
  - schițarea profilului instalației chimice cu precizarea capacităților și a parametrilor economici optimi;
  - elaborarea calculelor economico-comerciale;
  - întocmirea caietelor de sarcini tehnice;
  - analize comparative de oferte etc.
- Lucrări de proiectare pe bază de Know-how sau licențe ale clientului
- Lucrări de sistematizare sau modernizare în vederea realizării unei eficiențe economice sporite la instalații chimice existente
- Studii pentru fundamentarea unor investiții noi, studii de fezabilitate etc.
- Lucrări de asistență tehnică — montaj și punere în funcțiune. Pentru orice informații specifice adresați-vă la:

PETROM
Bd. Nicolae Bălcescu 22
Telefon: 15 69 64; Telex: 374
București — România

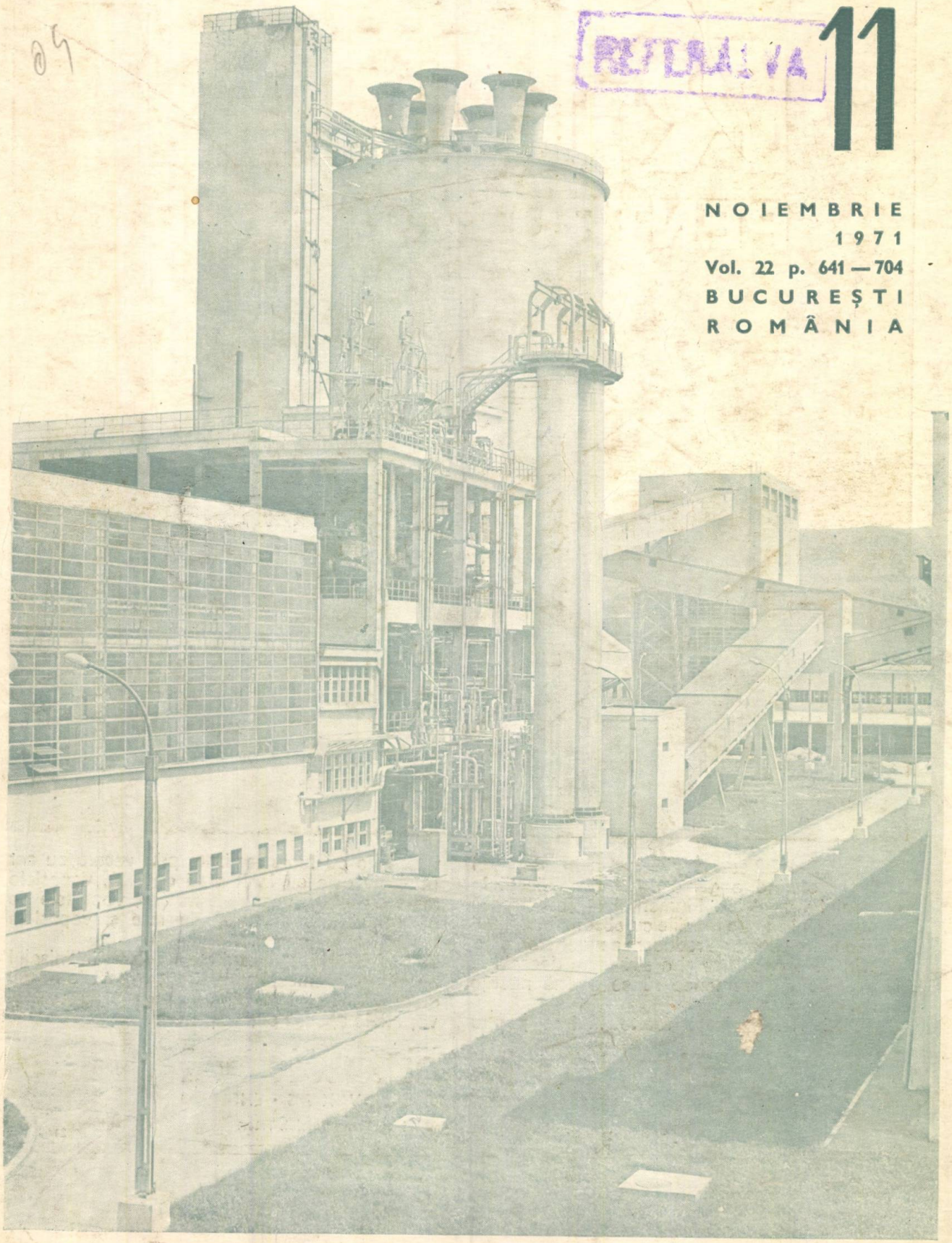
E 1446

REVISTA DE CHIMIE

BIBLIOTECA

11

NOIEMBRIE
1971
Vol. 22 p. 641—704
BUCUREȘTI
ROMÂNIA



TIOXIDE R-HD2

PENTRU VOPSELE

TIOXIDE R-HD2 este un pigment cu întrebuințări multiple oferind o gamă largă de aplicații în domeniul vopselelor. Pigmentul se dispersează cu ușurință în toate mediile cu absorpția uleiului 18 și o mare putere de reducere a nuanțelor, dînd vopsiri de o opacitate și o strălucire deosebită. El permite de asemenea să se obțină nuanțe pastel excelente.

TIOXIDE R-HD2 este foarte indicat pentru vopselele cu luciu realizate prin uscare cu aer (inclusiv cele cu înalt grad de alb), vopselele mate cu alkyd, vopselele marine, vopselele de latex lucioase, acoperiri de role și vopselele industriale în general.

TIOXIDE R-HD2 dă rezultate excelente în finisajul aparatelor casnice, lacurile NC, vopselele pastă, gruhduri, vopselele de apă legate cu ulei și vopselele apoase pentru pielărie.

Tioxide International

LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON W1X 6BS · ENGLAND

organizație de vînzări pentru grupul de firme British Titan

214Rm-3A

PUBLICOM

Nr. 11
NOIEMBRIE
VOL. 22
1971

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREŞTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS AZ ZPONT 1883

Cuprins

* * *	642–643	Legea pentru adoptarea planului cincinal de dezvoltare economico-socială a Republicii Socialiste România pe perioada 1971–1975 (extras)
N. BĂRBULESCU şi F. STOENESCU	645–651	N-β-Hidroxietil-1-amino-3-alcoxi- sau ariloxi-2-propanoli. I. Sinteză, proprietăţi fizice şi structură
R. VÎLCEANU, I. NEAMŢIU şi M. KNEJEV	652–653	Contribuţii la chimia acenaftenului. I. Separarea acenaftenului din uleiul de absorbţie
I. BACIU şi I. TĂNĂSESCU	654–655	Sinteza benz-1,4-dioxino-[2,3-b]-tioxantonei
A. BUZÁS, P. POPESCU, S. ŞERBAN şi C. FĂGĂRĂŞANU	656–659	Un nou procedeu pentru obţinerea etilaminelor din acetonitril. II. Aspecte tehnologice
I. V. NICOLESCU, V. PĂRĂUŞANU, I. HOGEA şi EM. ANGELESCU	660–664	Studiul interacţiunilor dintre catalizatori şi mediul de reacţie în procesul de oxidare a *p*-xilenului în fază lichidă
E. PINCOVSCHI	665–669	Caracterizarea relaţiilor cinetice ale procesului de conversie a bioxidului de sulf pe baza modelelor generale ale procesului catalitic
D. TURTOI şi I. IONESCU	670–673	Studiul proprietăţilor de schimb anionic ale azotatului bazic de bismut
I. ROGOZ	674–676	Probleme actuale ale producerii îngrăşămintelor cu azot
A. CORNEA şi T. SEGĂRCEANU	677–682	Studiul distribuţiei indiului şi a unor metale neferoase la extracţia cu acid di-(2-etilhexil) fosforic (HDEHP) din soluţii de acid hexafluosilicic
L. BARAF	683–686	Criterii ştiinţifice şi empirism în alegerea sistemelor de amestecare
S. CĂLIN şi R. SEEWALDT	687–689	Descompunerea acetilinei sub formă de deflagraţie şi detonaţie
B. WEXLER	690–691	Aspecte ale poluării atmosferei în perimetrul peruzinal
G. PANAIT	692–695	Neutralizarea apelor reziduale din secţiile de galvanizare

CRONICĂ

664

AM REŢINUT PENTRU DUMNEVOASTRĂ

696–699

DOCUMENTARE

700–704

COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă un aspect de la Combinatul chimic Turnu Măgurele

CONTENTS

N. BĂRBULESCU, F. STOENESCU

The N-β-Hydroxiethyl-1-Amino-3-Alcoxi or Aryloxi-2-Propanols. I. Synthesis, Physical Properties and Structure..... 645

R. VÎLCEANU, I. NEAMȚIU, M. KNEJEV

Contribution to Acenaphtene Chemistry. I. The Separation of Acenaphtene from the Absorption Oil 652

I. BACIU, I. TĂNĂSESCU

The Synthesis of Benz-1,4-Dioxino-2.3-b-Thioxanthone 654

A. BUZÁS, P. POPESCU, S. SERBAN, C. FĂGĂRĂȘANU

A New Method of Obtaining the Ethylamines from Acetonitrile. II. Technological Aspects 656

I. V. NICOLESCU, V. PĂRĂUȘANU, I. HOGEA, EM. ANGELESCU

Studying the Interactions Between the Catalysts and the Reaction Medium in the Oxidation Process of p-Xylene in Liquid Phase 660

E. PINCOVSCH

Characterization of the Kinetic Relations of the Sulphur Dioxide Conversion Process on the Basis of the General Models of the Catalytic Process..... 665

D. TURTOI, I. IONESCU

A Study of the Anionic Exchange Properties of the Basic Bismuth Nitrate.. 670

I. ROGOZ

Present-Day Problems of N Fertilizer Production 674

A. CORNEA, T. SEGĂRCEANU

Studying the Distribution of Indium and Some Non-Ferrous Metals at the Extraction with Di (2-Ethyl — Hexyl) Phosphoric Acid from Hexafluosilicic Acid.... 677

L. BARAF

Scientific Criteria and Empirism on Choosing the Mixing Systems..... 683

Ș. CĂLIN, R. SEEWALDT

Decomposition of acethylene in form of deflagration and detonation..... 687

B. WEXLER

Aspects of Air Pollution Around the Works 690

G. PANAIT

Neutralization of Residual Waters in the Galvanization Sections..... 692

N. Bărbulescu, F. Stoenescu: **The N-β-Hydroxiethyl - 1 - Amino - 3 - Alcoxi -or Aryloxi 2 - Propanols. I. Synthesis, Physical Properties and Structure**

The paper presents the study of the reaction of 2 — aminoethanol with 3 — alcoxi — and aryloxi-propenoxides-1, 2. The synthesized alcoxi — and aryloxi — dihydroxiamines have been characterized from the physical, spectral and chemical viewpoint and their structure has thus been determined.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 645
D.C. 547.435.2/13.

I. Baciu, I. Tănăsescu: **The Synthesis of Benz-1,4-Dioxino-2,3-b-Thioxanthone**

A new heterocyclical system, benz-1,4-dioxino-(2,3-b)-thioxanthone as well as a series of intermediary compounds are synthesized by using as a basic substance 2-aminodibenz-p-dioxine.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11 p. 654
D.C. 547.818.6

A. Buzás, P. Popescu, S. Serban, C. Făgărăşanu: **A New Method of Obtaining the Ethylamines from Acetonitrile. II. Technological Aspects**

The paper contains a thermodynamic calculus concerning the hydrogenation process of acetonitrile to ethylamines and the main technological results of research work carried out in experimental installation. The principle is explained of a new technological process with industrial applicability for obtaining the ethylamines under economically advantageous conditions, starting from an internal source of raw materials and offering a modern way of turning to account the acetonitrile.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 656
D.C. 547.233.12

I. V. Nicolescu, V. Părăuşanu, I. Hogea, Em. Angelescu: **Studying the Interactions Between the Catalysts and the Reaction Medium in the Oxidation Process of p-Xylene in Liquid Phase**

The occurrence of some changes in the I. R. absorption spectra of acetylacetonates of Co^{2+}, Co^{3+}, Cr^{+3} and V^{3+} as a consequence of the formation of some complexes with load transfer between these catalysts and the reaction medium in the paraxylene oxidation process has been recorded.
The results obtained have been correlated with the catalytic activity of these catalysts determined by chemical way.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 660
D.C. 66.094.3:547.534—023.

E. Pincovschi: **Characterization of the Kinetic Relations of the Sulphur Dioxide Conversion Process on the Basis of the General Models of the Catalytic Process**

The possibility is analysed of characterizing the kinetic relations of the sulphur dioxide conversion process by correlating these relations with the theoretical equations of the Langmuir — Hinshewood type as well as with the equations deduced on the basis of the theory of absorption on non-homogenous surfaces. It has been found that many empirical relations agree with the theoretical equations deduced in the hypothesis that the speed determinant is the adsorption of oxigen at the surface of the catalyst.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 665
D. C. 661.248: 661.25.

D. Turtoi, I. Ionescu: **A Study of the Anionic Exchange Properties of the Basic Bismuth Nitrate**

Some laboratory results are given concerning the physical and chemical characteristics as related with the possibility of using the basic bismuth nitrate as an anion exchanger.
The product studied presents a maximum exchange capacity under static conditions of 3.51 mval/g. The influence was studied of electrolyte concentration on the static capacity of ionic exchange, the equilibrium reaching capacity and the ionic exchange mechanism.

Rev. Chim. 22, 1971, nr. 11, p. 670
D. C. 661.183.123.3:661.887.438.

L. Baraf: **Scientific Criteria and Empirism on Choosing the Mixing Systems**

On the basis of experience acquired in the field of execution, of some personal observations or checks carried out in laboratory as well as of data concerning the behaviour in exploitation of the mixing systems, it is attempted to set forth some useful advices taking into account the desiderata of both chemical technological designers and mechanical designers.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 683
D.C. 66.022:621.929.

G. Panait: **Neutralization of Residual Waters in the Galvanization Sections**

The technical conditions to be met by industrial water to be discharged in the sewage system according to N-2-1970 are pointed out.
The categories in which the waters are divided as a function of their composition, and the way of rendering them innocuous and neutral are exposed.
The final part contains the description of some manual installations, automatic neutralization installations (continuous flow) as well as of the neutralization installations with ion exchangers used in galvanization workshops.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 692
D.C. 628.543:621.357.

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, Ф. СТОЕНЕСКУ

N-β-Гидроксиэтил-1-амино-3-алкокси или арилокси-2-пропанолы. 1. Синтез, физические свойства и структура 645

Р. ВЫЛЧАНУ, И. НЯМЦИУ, М. КНЕЖЕВ

К вопросу химии аценафтена. 1. Отделение аценафтена из абсорбционного масла 652

И. БАЧИУ, И. ТЭНЭСЕСКУ

Синтез бенз-1,4-диоксино-(2,3—в)-тиоксантона 654

А. БУЗАШ, П. ПОПЕСКУ, С. ШЕРБАН, К. ФЭГЭРЭШАНУ

Новый способ по получению этиламинов из ацетонитрила. II. Технологические аспекты 656

И. В. НИКОЛЕСКУ, В. ПЭРЭУШАНУ И. ХОДЖА, ЕМ. АНЖЕЛЕСКУ

Изучение взаимодействия между катализаторами и реакционной средой в окислительном процессе, р-ксилена в жидкой фазе 660

Е. ПИНКОВСКИ

Характеристика кинетических отношений процесса конверсий двуокиси серы на основании общих моделей каталитического процесса 665

Д. ТУРТОЙ, И. ИОНЕСКУ

Изучение свойств анионного обмена основного азотнокислого бисмута 670

И. РОГОЗ

Актуальные проблемы производства азотных удобрении 674

А. КОРНЯ, Т. СЕГЭРЧАНУ

Изучение распределения индия и некоторых цветных металлов при экстракции ди-(2-этил-гексил) фосфорной кислоты из растворов гексакремнефтористой кислоты 677

Л. БАРАФ

Научные критерии и эмпиризм при выборе систем смешения 683

Ш. КЭЛИН, Р. СЕЕВАЛЬД

Разложение ацетилена в форме дефлаграции и детонации..... 687

Б. ВЕКСЛЕР

Аспекты по загрязнению атмосферы в заводском периметре.. 690

Г. ПАНАИТ

Нейтрализация сточных вод из секций гальванизации 692

Н. Бэрбулеску, Ф. Стоенеску: **N-β-Гидроксиэтил-1 — амино-3 — алкокси — или арилокси-2-пропанолы. 1. Синтез, физические свойства и структура.**

В статье приводится изучение реакции 2-аминоэтанола с 3-алкокси- и арилокси-пропенокси-1,2. Алкокси- и арилокси-синететизированные -дигидроксамины, которые представляют теоретически и практически интерес, были охарактеризованы с физической, спектральной и химической точек зрения, определив таким образом их структуру.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11. p. 645
Д.К 547.435.2/13.

И. Бачиу, И. Тэнэсеску: **Синтез бенз-1,4-диоксино-(2,3-в)-тиоксантона.**

Используя в качестве основного вещества 2-аминодибенз-р-диоксин синтетизируют новую гетероциклическую систему, бенз-1,4-диоксино-(2,3-в)-тиоксантон, а также ряд промежуточных соединений.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11. p. 654
Д. К. 547.818.6

А. Бузаш, П. Попеску, С. Шербан, К. Фэгэрэшану: **Новый способ по получению этиламинов из ацетонитрила.II. Технологические аспекты**

Статья содержит термодинамический расчет по процессу гидрогенирования ацетонитрила с этиламинами и основные технологические результаты исследовании в опытной установке. Приводится в принципе, новый технологический процесс с промышленной применяемостью по получению этиламинов в выгодных экономических условиях, исходя из внутренних источников сырья, с предоставлением современного способа освоения ацетонитрила.

Rev. Chim. **22**,1971, nr. 11. p. 656
Д. К. 547.233.12

И. В. Николеску, В. Пэрэушану, И. Ходжа, Ем. Анжелеску: **Изучение взаимодействия между катализаторами и реакционной средой в окислительном процессе, р-ксилена в жидкой фазе.**

Выявили появление некоторых изменений в И. К. абсорбционном спектре ацетилацетонатов CO^{2+}, CO^{3+}, $Cч^{3+}$ и V^{3+}, вследствии образования ряда составных с передачей нагрузки между этими катализаторами и реакционной средой в процессе окисления параксилена. Полученные результаты коррелировали с каталитической деятельностью этих катализаторов, определеную химическим путем

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11. p. 660
Д.К. 66.094,3:547.534—023.

Е Пинковски: **Характеристика кинетических отношений процесса конверсии двуокиси серы на основании общих моделей каталитического процесса.**

В работе анализируется возможность характеристики кинетических отношений процесс конверсий двуокиси серы путем корреляции этих отношений с теоретическими уравнениями типа Лангмюир-Хиншевуд, а также с уравнениями выведенными на основании теории абсорбции на неоднородных поверхностях. Констатируют что многие эмпирические отношения согласуются с теоретическими отношениями, выведенными при гипотезе что определяющая скорость является адсорбцией кислорода на поверхности катализатора.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11. p. 665
Д.К. 661.248:661.25.

Д. Туртой, И. Ионеску: **Изучение свойств анионного обмена основного азотнокислого бисмута.**

В работе приводятся лабораторные результтаты по физико-химическим характеристикам, в связи с возможностью применения основного азотнокислого бисмута в качестве анионообменника. Изучаемый продукт предоставляет максимальную обменную мощность в статических условиях в 3, 51 mval/g. Изучали влияние концентраций электролита на статическую ионообменную мощность, продолжительность достижения равновесия и механизм ионообмена.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11. p. 670
Д.К. 661.183.123.3:661.887.438.

Л. Бараф: **Научные критерии и эмпиризм при выборе систем смешения.**

На основе опыта работ, ряда личных наблюдений или проверок проведенных в лаборатории, и на основе ряда данных относительно поведения при эксплуатации систем смешения, пытаются кристаллизировать ряд полезных указаний, в которых учитывались бы требования проектировщиков-технологов-химиков, а также и проектировщиков-инженеров механиков.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11. p. 683
Д.К. 66.022:621.929.

Г. Панаит: **Нейтрализация сточных вод из секций гальванизации.**

В статье обсуждается вопрос обезвреживания и нейтрализации сточных вод получаемых из секций по гальванизации. Указываются технические условия предписываемые для промышленной воды выбрасываемой в канализационную сеть, согласно Н-2-1970. Излагаются категории разделения вод в зависимости от их состава и способа обезвреживания и нейтрализации. В конце, описываются ручные устройства, автоматические устройства по нейтрализации в непрерывном потоке), а также установки по нейтрализаций ионообменниками применяемые в гальванических мастерских.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11. p. 692
Д.К. 628.543:621.357.

INHALT

N. BĂRBULESCU, F. STOENESCU

N — β-Hydroxyethyl-1 Amino-3-Alkox oder Arylox -2-Propanol. I. Synthese, physikalischeEigenschaften und Struktur. 645

R. VÎLCEANU, I. NEAMTIU, M. KNEJEV

Beiträge zur Chemie des Azenaphtens. I. Separierung des Azenaphtens aus den Absorbtionsölen. 652

I. BACIU, I. TĂNĂSESCU

Synthese des Benz-1,4-Dioxyn-2,3-b-Thioxanthons 654

A. BUZÁS, P. POPESCU, S. ŞERBAN, C. FĂGĂRĂŞANU

Neues Herstellungsverfahren der Äthylamine aus Azetonitril. II. Tehnologische Aspeke 656

I. V. NICOLESCU, V. PĂRĂUŞANU, I. HOGEA, EM. ANGELESCU

Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Katalysatoren und Reaktionsmedium bei der Oxidationsprozess des p-Xylens in der flüssigen Phase..... 660

E. PINCOVSCHI

Beschreibung der kinetischen Beziehungen beim Umwandlungsprozeß des Schwefeldioxyds auf Grund der allgemeinen Modelle katalytischer Vorgänge..... 665

D. TURTOI, I. IONESCU

Untersuchung der Anionenwechseleigenschaften des basischen Bismutnitrats. 670

I. ROGOZ

Aktuelle Probleme bei der Herstellung von Stickstoffdüngemitteln. 674

A. CORNEA, T. SEGĂRCEANU

Untersuchung der Verteilung des Indiums und einiger Nichteisenmetalle bei der Extraktion mit Di(2-Äthyl-Hexyl) Phosphorsäure aus Lösungen der Hexafluorsiliziumsäure 677

L. BARAF

Wissenschaftliche Kriterien und Empirismus bei der Wahl von Mischungssystemen. 683

Ş. CĂLIN, R. SEEWALDT

Zersetzung des Azetylens in Form von Verbrennung und Detonation.... 687

B. WEXLER

Aspekte der Luftverpestung in nächster Werkumgebung..... 690

G. PANAIT

Neutralisation von Abwässern in Galvanisationseinheiten..... 692

N. Barbulescu, F. Stoenescu: **N — β-Hydroxyethyl — 1 Amino — 3 — Alkox oder Arylox — 2 — Propanol. I. Synthese, physikalische Eigenschaften und Struktur**

Vorliegender Artikel enthält eine Studie zur Reaktion 2 — Aminoethanol mit 3 — Alkox und 1,2 — Arylox — Propenoxyden.
Alkox — und Arylox — synthetisierte Dihydroxyamine, die von theoretischer und praktischer Bedeutung sind, wurden nach ihren physikalischen, spektralen und chemischen Eigenschaften gekennzeichnet. Daraufhin wurde ihre strukturelle Beschaffenheit bestimmt.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 645
D.K. 547.435,2/13.

I. Baciu, I. Tănăsescu: **Synthese des Benz-1,4-Dioxyn-2,3-b-Thioxanthons**

Mit Hilfe der Grundsubstanz 2-Aminodibenz-p-Dioxyn wird ein neues heterozyklisches System Benz-1,4-Dioxyn-[2,3-b] Thioxanthon, sowie eine Reihe Zwischenverbindungen synthetisiert.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 652
D.K. 547.818.6

A. Buzás, P. Popescu, S. Şerban, C. Făgărăşanu: **Neues Herstellungsverfahren der Äthylamine aus Azetonitril. II. Technologische Aspekte**

Der Artikel enthält eine thermodynamische Berechnung in bezug auf den Hydrierungsprozess des Azetonitrils zu Äthylamin und die whichtigsten technologischen Ergebnisse der Forschungen an einer Versuchsanlage. Die Verfasser erläutern das Prinzip eines neuen technologischen Prozesses, der im Industriemasstab für die Gewinnung der Äthylamine unter günstigen wirtschaftlichen Bedingungen angewandt werden kann. Verwendet werden einheimische Rohstoffe bei gleichzeitiger Gewährleistung einer modernen Verwertungsweise des Azetonitrils.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 654
D.K. 547.233.12

I. V. Nicolescu, V. Părăuşanu, I. Hogea, Em. Angelescu: **Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Katalysatoren und Reaktionsmedium im Oxydationsprozess des p-Xylens in der flüssigen Phase.**

Es wird auf die Erscheinung von Veränderungen im IR-Absorbtionsspektrum der Azetylenazetone CO^{2+}, CO^{3+}, Cr^{3+} und V^{3+} hingewiesen. Diese Erscheinung ist eine Folge der Bildung von Komplexen mit Ladungsübertragung zwischen diesen Katalysatoren und dem Reaktionsmedium während der Oxydation des Paraxylens.
Die erzielten Ergebnisse wurden mit der, auf chemischem Weg ermittelten katalytischen Tätigkeit dieser Katalysatoren korreliert.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 660
D.K. 66.094.3:547.534—023.

E. Pincovschi: **Beschreibung der kinetischen Beziehungen beim Umwandlungsprozeß des Schwefeldioxyds auf Grund der allgemeinen Modelle katalytischer Vorgänge**

Erforscht werden die Möglichkeiten zur Kennzeichnung der kinetischen Beziehungen beim Umwandlungsprozeß des Schwefeldioxyds, indem eine Korrelation dieser Beziehungen zu den theoretischen Rechenformeln vom Typ Langmuir-Hinshelwood sowie zu den auf Grund der Adsorbtionstheorie auf unhomogenen (heterogenen) Flächen errechneten Formeln hergestellt wird.
Dabei wird festgestellt, daß viele empirische Rechenschemen mit den theoretischen Gleichungen (— berechnet unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeitsdeterminante mit der Sauerstoffadsorbtion an der Oberfläche des Katalysators gleichgestellt wird), übereinstimmen.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 665
D.K. 661.248:661.25.

D. Turtoi, I. Ionescu: **Untersuchung der Anionenwechseleigenschaften des basischen Bismutnitrats**

In vorliegender Arbeit werden Laboratoriumsergebnisse über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des basischen Bismutnitrats, im Sinne seiner Verwendung als Anionenwechsler, dargelegt. Die höchste Wechselkapazität wird bei diesem Produkt unter statischen Bedingungen bei 3,51 mval/g erzielt. Ferner wurden noch untersucht: der Einfluß der Elektrolytenkonzentration auf die statische Ionenwechselkapazität; die verstrichene Zeitspanne bis zur Erlangung eines Gleichgewichts; der Mechanismus des Ionenwechsels.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 670
D.K. 661.183,123,3:661.887.438.

L. Baraf: **Wissenschaftliche Kriterien und Empirismus bei der Wahl von Mischungssystemen**

Auf Grund von Produktionserfahrungen, eigenere Beobachtungen und Laboratoriumsversuchen sowie einiger Daten über Ausbeutungsparameter von Mischungssystemen, wird versucht praktische Anleitungen in Erfahrung zu bringen, die sowohl den Desideraten der Chemie-Technologen als auch denen der Mechanik-Ingenieure bei ihren Projektierungsarbeiten, Rechnung tragen.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 683
D.K. 66.022:621.929.

G. Panait: **Neutralisation von Abwässern in Galvanisationseinheiten**

Im Einklang mit N-2—1970 werden die technischen Bedingungen erwähnt, die geschaffen werden müssen, um Industriewasser ins allgemeine Kanalisationsnetz abzuleiten.
Es wird eine Aufzählung der verschiedenen Wasserkategorien, je nach ihrem Gehalt aufgestellt. Gleichzeitig wird für jede Wasserkategorie das geeignete Reinigungs- und Neutralisationsverfahren erwähnt. Abschließend werden einige handbetriebene und automatische Neutralisationsausrüstungen beschrieben. Die in Galvanisationswerkstätten benützten Neutralisationsausrüstungen mit Ionenwechslern werden desgleichen erwähnt.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 11, p. 692
D.K. 628.543:621.357.

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, F. STOENESCU

Les N-β-hydroxyéthyle-1-amino-3-alcoxy ou aryloxy-2-propanols. I. Synthèse, propriétés physiques et structure 645

R. VÎLCEANU, I. NEAMȚIU, M. KNEJEV

Contributions à la chimie de l'acénaphtène. I. La séparation de l'acénaphtène de l'huile d'absorption 652

I. BACIU, I. TĂNĂSESCU

La synthèse de la benz-1,4-dioxyno-2,3-b-thioxanthone 654

A. BUZÁS, P. POPESCU, S. SERBAN, C. FĂGĂRĂȘANU

Un nouveau procédé pour obtenir les éthylamines de l'acétonitrile II. Aspects technologiques 656

I. V. NICOLESCU, V. PARAUSANU, I. HOGEA, EM. ANGELESCU

Etude des interactions catalyseurs-milieu de réaction dans le processus d'oxydation du p-xylène en phase liquide..... 660

E. PINCOVSCHI

Caractérisation des relations cinétiques du processus de conversion du bioxyde de soufre sur la base des modèles généraux du processus catalytique 665

D. TURTOI, I. IONESCU

Etude des propriétés d'échange anionique de l'azotate basique de bismuth.... 670

I. ROGOZ

Problèmes actuels de la production des engrais azotés 674

A. CORNEA, T. SEGĂRCEANU

L'étude de la distribution de l'indium et de certains métaux non-ferreux lors de l'extraction par l'acide di (2-éthyle -hexyle) phosphorique, à partir de solutions d'acide hexafluosilicique. 677

L. BARAF

Critères scientifiques et empirisme dans le choix des systèmes de mélange.... 683

Ș. CĂLIN, R. SEEWALDT

Décomposition de l'ácéthylène sous forme de déflagration et de détonation.... 687

B. WEXLER

Aspects de la pollution de l'atmosphére dans le périmètre périusinal..... 690

G. PANAIT

Neutralisation des eaux résiduelles des sections de galvanisation 692

N. Bărbulescu, F. Stoenescu: **Les N – β-hydroxyéthyle-1-amino-3-alcoxy ou aryloxy – 2 – propanols. I. Synthèse, propriétés physiques et structure**

L'article présente l'étude de la réaction du 2 — aminoéthanol avec le 3 — alcoxy — et aryloxy — propénoxydes-1,2. Les alcoxy — et aryloxy — dihydroxyamines synthétisées, qui présentent un intérêt théorique et pratique ont été caractérisées du point de vue physique, spectral et chimique, leur structure étant ainsi déterminée.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 11, p. 645
C.D. 547.435,2/13.

I. Baciu, I. Tănăsescu: **La synthèse de la benz-1,4-dioxyno-2,3-b-thioxanthone**

En utilisant comme substance de base le 2-aminodibenz-p-dioxyne, on synthétise un nouveau systhème hétérocyclique, la benz-1,4-dioxyno-(2,3-b)-thioxanthone, ainsi qu'une série de composées intermédiaires.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 11, p. 654
C.D. 547.818.6

A. Buzás, P. Popescu, S. Şerban, C. Făgărăşanu: **Un nouveau procédé pour obtenir les éthylamines de l'acétonitrile. II. Aspects technologiques**

L'article contient un calcul thermodynamique concernant le processus d'hydrogénation de l'acétonitrile aux éthylamines et les principaux résultats technologiques des recherches en installation expérimentale. On présente les principes d'un processus technologique nouveau, à applicabilité industrielle, pour obtenir les éthylamines dans des conditions économiques avantageuses, basé sur une source interne de matières premières et offrant une modalité moderne de mettre en valeur l'acétonitrile.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 11, p. 656
C.D. 547.233.12

I. V. Nicolescu, V. Părăuşanu, I. Hogea, Em. Angelescu: **Etude des interactions catalyseurs-milieu de réaction dans le processus d'oxydation du p-xylène en phase liquide**

On a mis en évidence l'apparition de certaines transformations dans les spectres d'absorption en I. R des acétyleacétonates de Co^{2+}, Co^{3+}, Cr^{3+} et V^{3+}, comme suite de la formation de certains complexes à transfert de charge entre ces catalyseurs et le milieu de réaction, dans le processus d'oxydation du paraxylène.
Les résultats obtenus ont été corrélés avec l'activité catalytique de ces catalyseurs, déterminée par voie chimique.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 11, p. 660
C.D. 66 094.3:547.534—023.

E. Pincovschi: **Caractérisation des relations cinétiques du processus de conversion du bioxyde de soufre sur la base des modèles généraux du processus catalytique**

La possibilité a été analysée de caractériser les relations cinétiques du processus de conversion du bioxyde de soufre, en corrélant ces relations avec les équations théoriques du type Langmuir — Hinshewood, avec les équations déduites sur la base de la théorie de l'absorption sur des surfaces non-homogènes. On constate que beaucoup de relations empiriques concordent avec les équations théoriques déduites dans l'hypothèse que la déterminante de vitesse est l'adsorption de l'oxygène à la surface du catalyseur.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 11, p. 665
C.D. 661.248:661.25.

D. Turtoi, I. Ionescu: **Etude des propriétés d'échange anionique de l'azotate basique de bismuth**

L'article fournit des résultats de laboratoire concernant les caractéristiques physico-chimiques ayant trait à la possibilité d'utiliser l'azotate basique de bismuth comme échangeur d'anions.
Le produit étudié présente une capacité maximum d'échange, dans des conditions statiques, de 3,51 mval/g.
On a étudié l'influence de la concentration de l'électrolyte sur la capacité statique d'échange ionique, la durée d'atteinte de l'équilibre et le mécanisme d'échange ionique.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 11, p. 670
C.D. 661.183.123.3:.661.887.438.

L. Baraf: **Critères scientifiques et empirisme dans le choix des systèmes de mélange**

Sur la base de l'expérience acquise dans le domaine de l'exécution, de certaines observations personnelles et à la lumière d'une série de données ayant trait au comportement des systèmes de mélange dans l'exploitation, on essaye de formuler quelques avis utiles qui tiennent compte à la fois des désidérata des chimistes technologues et ingénieurs mécaniciens qui établissent les projets.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 11, p. 683
C.D. 66.022:621.929.

G. Panait: **Neutralisation des eaux résiduelles des sections de galvanisation**

On précise les conditions techniques que l'eau industrielle doit remplir en vue de son évacuation dans le réseau de canalisation aux termes du N-2—1970.
On expose les catégories dans lesquelles les eaux sont divisées en fonction de leur composition, ainsi que la manière de les rendre non nuisibles et neutres.
La partie finale contient une description des installations manuelles, des installations automatiques de neutralisation (à flux continu), ainsi que des installations de neutralisation aux échangeurs d'ions utilisées dans les ateliers de galvanisation.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 11, p. 962
C.D. 628.543:621.357.

LEGEA

pentru adoptarea planului cincinal de dezvoltare economico-socială a Republicii Socialiste România pe perioada 1971—1975

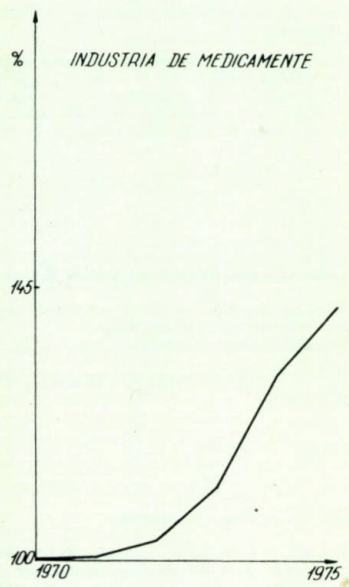
(Extras)

Industria chimică din țara noastră se prezintă în acest cincinal cu o structură a producției larg diversificată, în cadrul căreia se regăsesc toate subramurile chimiei moderne, capabile să asigure cerințele variate de produse chimice ale celorlalte ramuri ale industriei și economiei.

Și în cincinalul acesta se menține ca o trăsătură caracteristică a acestei industrii, înaltul ei dinamism determinat de cerința majoră a valorificării superioare a resurselor naturale ale țării noastre, de necesitățile mereu crescînde de produse chimice a tuturor ramurilor economiei, precum și de crearea unor disponibilități importante de produse chimice la export.

Avînd în vedere nivelul de la care am pornit în acest cincinal, sarcinile cuprinse în plan constituie cel mai complex program de dezvoltare pe care l-a avut industria noastră chimică, participarea acesteia la întreaga producție industrială a țării crescînd de la 10,1% în 1970 la peste 13% în 1975.

De altfel, în expunerea asupra proiectului de plan de dezvoltare economico-socială pe parioada 1971—1975 prezentată de tov. Ion Gheorghe Maurer în cadrul lucrărilor sesiunii Marii Adunări Naționale din 20 octombrie 1971, acesta a precizat, că: „Chimia cu un ritm mediu anual de creștere a producției de 16,2 — 17,5% rămîne cea mai dinamică ramură a industriei. Această opțiune este determinată de necesitatea valorificării cît mai eficiente a unor resurse naturale, de cererea crescîndă de produse chimice în țară și pe piețele externe."

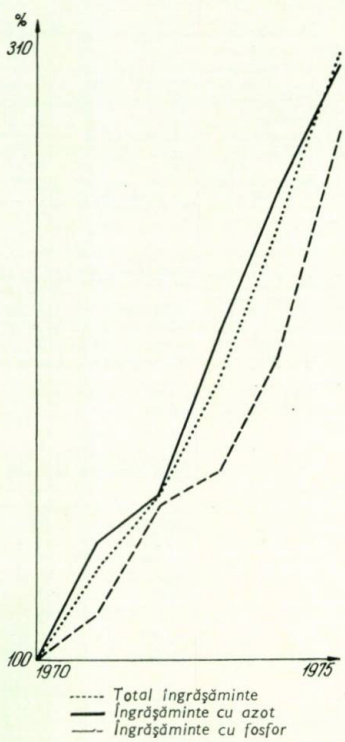


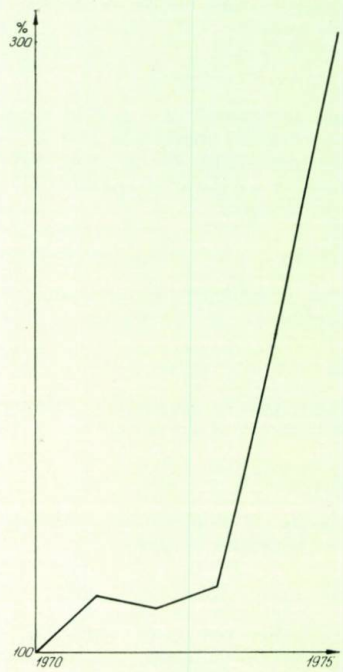
INDUSTRIA DE MEDICAMENTE

Dezvoltarea sectorului de medicamente se va realiza în special prin creșterea capacităților de producție a substanțelor active de sinteză, biosinteză și extracție și prin îmbogățirea capacităților de condiționare cu firme galenice moderne la nivelul cerințelor pieții.

INGRĂȘĂMINTE CHIMICE

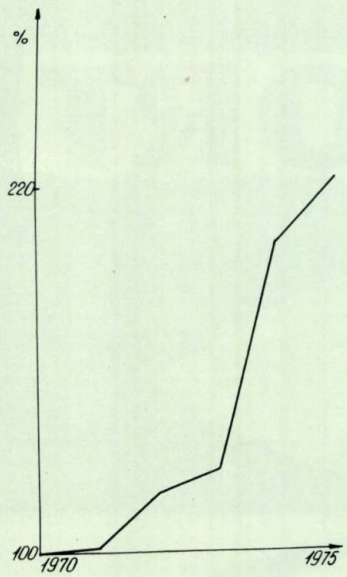
— Pentru a răspunde sarcinii trasate de Congresul al X-lea, precum și de documentele elaborate ulterior de conducerea partidului, industriei chimice, pentru sprijinirea agriculturii, producția de îngrășăminte va crește de peste 3 ori, agricultura noastră urmînd să primească în 1975, circa 2,1 milioane tone substanțe active. Consumul de substanță activă pe un hectar suprafață arabilă va fi în 1975 de circa 200 kg/ha, comparativ cu 70,8 kg/ha cît a fost în 1970. Vor fi aduse modificări importante în structura producției de îngrășăminte, prin creșterea ponderii îngrășămintelor cu conținut ridicat în substanță activă cum sînt, de exemplu, ureea și îngrășămintele complexe.



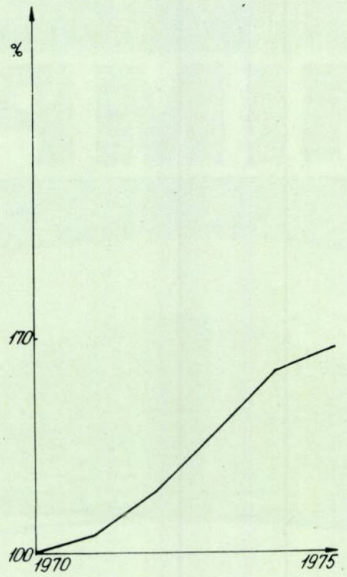


INDUSTRIA CHIMICĂ DE BAZĂ

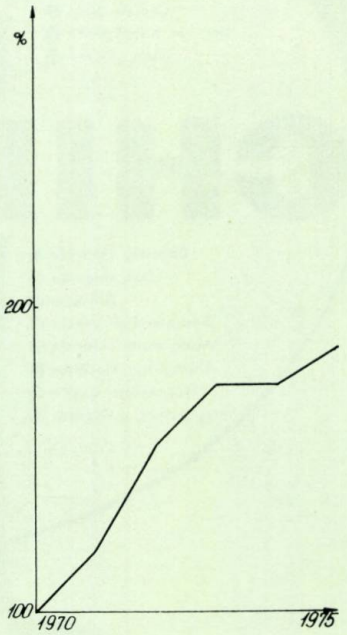
Acordînd în continuare atenția cuvenită producției industriei chimice de bază, corespunzător cerințelor economiei naționale, creșteri importante vor înregistra și produsele sodice, acidul sulfuric, carbid, acid clorhidric etc. pentru care programul nostru de dezvoltare rezervă un capitol important în acest cincinal.



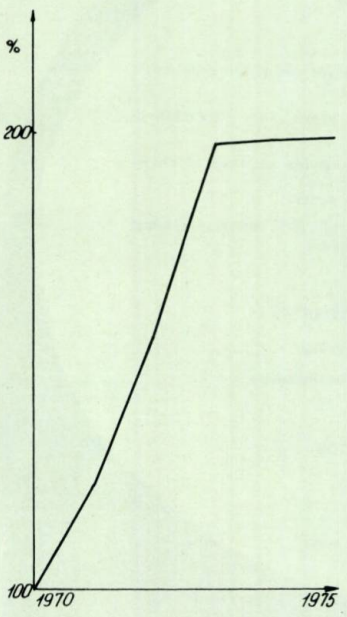
SODĂ CALCINATĂ



SODĂ CAUSTICĂ



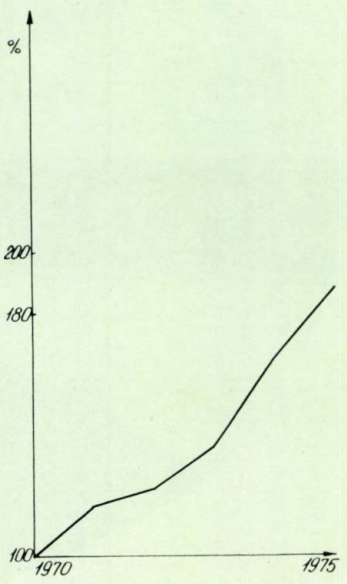
ACID SULFURIC



CARBID

EXPORT

Programul de dezvoltare în perioada 1971 — 1975 prevede crearea unor disponibilități importante de produse chimice la export. La produsele chimice valoarea exportului în perioada 1971—1975 va fi de circa 2,3 ori mai mare decît în perioada 1966—1970. Nivelul exportului în 1975 va fi de circa 2 ori mai mare decît cel realizat în 1970.



EXPORT

Ritmul ridicat de dezvoltare a industriei chimice se va materializa și în depășirea producției de coloranți, solvenți organici, lacuri și vopsele, plastifianți și detergenți.

CHIMIMPORT

EXPORT

INORGANIC SUBSTANCES

- Calcium carbide
- Soda ASH
- Caustic soda
- Sodium bicarbonate
- Sodium silicate
- Calcium chloride
- Lime chloride
- Silicagel
- Sodium dichromate
- Aluminium chloride
- Aluminium sulphate
- Magnesium oxyde
- Magnesium carbonate

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

- Isobutanol
- Octanol (2-ETHYL-HEXANOL)
- Acetone
- Acrylonitrile
- Acetonitrile
- Trichloroethylene
- Methylene chloride
- Propylene
- Phenol
- Alkylamines

CARBON BLACKS

Types: ISAF, ISAF-HS, HAF, HAF-HS, FEF, SRF-I, SRF-II, PMC

AGRICULTURAL CHEMICALS

- Insecticides based on dichlorodiphenyl-trichloro-ethane
- Insecticides based on hexachloro-cyclohexane
- Criptodin (fungicide on basis of Ehtyl-mercurie-chloride)
  2,4 D (weed killer)
- Choline chloride 70% solution (animal feed supplement)

METAL NAPHTENATES

- Lead naphthenate
- Manganese Naphthenate

ORGANIC ACIDS

- Formic acid
- Oxalic acid
- Naphthenic acids

We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

CHIMIMPORT — BUCHAREST — ROMANIA

Bd. Republicii 10 or P. O. Box 525
Cable : CHIMIMPORT BUCHAREST
Telex: 184 and 185—Tel. 16.06.36

CHIMIMPORT
BUCURESTI

N. Bărbulescu şi Felicia Stoenescu

N-β-HIDROXIETIL-1-AMINO-3-ALCOXI- SAU ARILOXI-2-PROPANOLI.

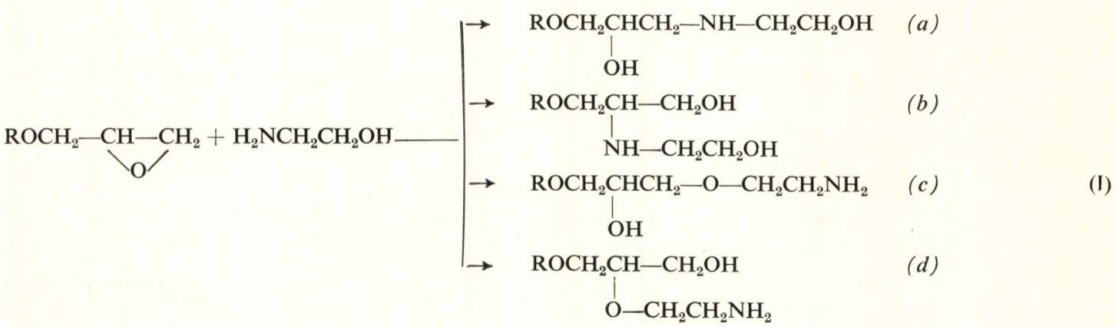
I. SINTEZĂ, PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI STRUCTURĂ

În lucrarea de faţă s-a studiat reacţia 2-aminoetanolului cu 3-alcoxi- şi ariloxipropenoxizi-1,2, urmărindu-se obţinerea unor dihidroxiamine conţinînd în moleculă un hidroxil primar şi altul secundar, substanţe ce ar putea prezenta interes, atît teoretic, din punctul de vedere al reactivităţii şi conformaţiei, cît şi practic, ca produse cu acţiune fiziologică, intermediari de sinteză, agenţi tensioactivi, catalizatori de polimerizare, antioxidanţi. Această reacţie nu a fost descrisă pînă în prezent. Alcoxi- şi ariloxidihidroxiaminele sintetizate au fost caracterizate fizic, spectral şi chimic.

Alcoxi- şi ariloxioxiranii utilizaţi s-au preparat plecînd de la epiclorhidrină. Prin reacţia epiclorhidrinei cu alcooli, în prezenţă de $SnCl_4$, după metoda descrisă de W o n n a c o t t şi D a v i e s [1] s-au obţinut 1-clor-3-alcoxi-2-propanoli (I), care, reacţionînd cu hidroxid de sodiu, au fost transformaţi în alcoxioxirani (II).

Ariloxioxiranii (II) s-au sintetizat prin reacţia epiclorhidrinei cu fenoli, în prezenţă de hidroxid de sodiu, după metoda utilizată de J a h n [2] şi de U l b r i c h şi D u f k a [3].

În funcţie de condiţiile de reacţie, 2-aminoetanolul poate reacţiona cu alcoxi- şi ariloxioxiranii (II) prin grupa hidroxil sau prin cea aminică, atacul nucleofilului avînd loc fie la carbonul oxiranic cel mai puţin substituit, fie la celălalt atom de carbon oxiranic, substituit cu radicalul alcoxi- sau ariloximetilen, după schema (I):



(I)

Reacţia s-a efectuat în condiţii astfel alese încît să se obţină predominant compusul de forma (*a*) sau (*b*). Astfel, pentru a reduce cît mai mult posibilitatea formării compuşilor (*c*) şi (*d*), s-a efectuat reacţia dintre glicidileteri (II) şi 2-aminoetanol la temperaturi sub 60°C. De altfel, este cunoscut că, în prezenţă de amine, reacţia ciclului oxiranic cu grupele hidroxil practic nu are loc [4].

De asemenea, pentru a împiedica reacţia consecutivă dintre alcoxi- sau ariloxihidroxiamina (III) formată şi glicidileterul nereacţionat, s-a lucrat cu exces de 2-aminoetanol (2,5—3 moli pentru 1 mol glicidileter), iar glicidileterul s-a introdus în reacţie treptat, în timp de 3—4 ore.

În prezenţă de apă, adăugată în cantităţi mici, nu s-a observat o creştere a vitezei de reacţie. Aceasta se datoreşte concentraţiei mari de grupe hidroxil din 2-aminoetanol, care catalizează reacţia.

Desăvîrşirea reacţiei s-a efectuat încălzind încă două ore, după ce s-a introdus întreaga cantitate de glicidileter.

Izolarea compuşilor (III) sintetizaţi s-a făcut prin distilare sub vid. Pentru purificare, alcoxidihidroxiaminele s-au redistilat sub vid, în atmosferă de azot, iar ariloxihidroxiaminele s-au recristalizat din benzen. Controlul purităţii compuşilor s-a efectuat prin cromatografie pe strat subţire.

Constantele fizice ale celor 11 compuşi (III) se prezintă în tabela 1.

Din examinarea constantelor fizice ale dihidroxiaminelor (tabela 1) reiese că proprietăţile fizice se modifică destul de puţin în seria omoloagă de 11 compuşi sintetizaţi, de unde se deduce că aceste proprietăţi sînt determinate, în principal, de partea din moleculă care conţine grupele funcţionale hidroxil şi amina.

Spectre I.R.

Spectrele I.R. ale alcoxidihidroxiaminelor (III) conţin benzi caracteristice vibraţiei de deformaţie a legăturilor C—H în regiunea 1 330—1 470 cm^{-1} şi benzi în regiunea 2 850—3 000 cm^{-1}, caracteristice

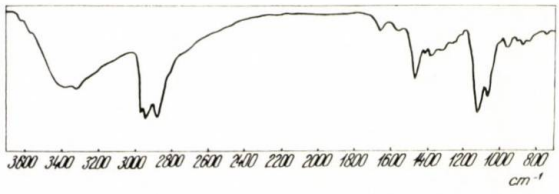


Fig. 1. Spectrul I.R. al compusului (III-*e*) (film lichid).

vibrației de valență C—H. De asemenea, sînt prezente benzi intense atribuite vibrației de valență C—OH și C—O—C în regiunea 1 000—1 250 cm^{-1} și vibrațiilor de valență O—H și N—H asociate, în regiunea 3 200—3 500 cm^{-1}. Benzile datorate vibrației de deformație în plan a legăturii N—H în regiunea 1 550—1 650 cm^{-1} sînt de intensitate mică.

Un spectru I.R. caracteristic pentru alcoxidihidroxiamine este cel al derivatului *n*-butoxi (III-*e*) (fig. 1).

Spectrul I.R. al derivatului *terț*-butoxi (III-*g*) este mai bogat decît al celorlalți alcoxi-derivați, conținînd benzi intense caracteristice grupei *terț*-butil, și anume: o bandă puternică la 2 980 cm^{-1}, atribuită vibrației de valență asimetrice a grupei CH_3, și dublete caracteristice grupei *terț*-butil la 1370 — 1395 cm^{-1} (scindarea benzii vibrației de deformație simetrică a grupei metil) și la 1 200—1 240 cm^{-1}.

Spectrele ariloxidihidroxiaminelor (III-*i*, *j*, *k*) sînt, evident, mult mai complexe și prezintă o bandă intensă la 1 250—1 260 cm^{-1}, atribuită legăturii eterice C_6H_5O—C, precum și benzi caracteristice ciclului aromatic la 3 000—3 100 cm^{-1}, datorate vibrațiilor de valență CH, și benzi ν CC la 1 500—1 520 cm^{-1} și la aproximativ 1 600 cm^{-1}. De asemenea, spectrele ariloxidihidroxiaminelor (III-*i*, *j*, *k*) conțin benzile caracteristice legăturii N—H mult mai intense și mai ascuțite decît la alcoxi-derivați, atît benzile de vibrație de valență de la circa 3 300 cm^{-1}, cît și cele atribuite vibrației de deformație în plan de la 1 600—1 620 cm^{-1}.

Pentru a se stabili participarea legăturii eterice din compușii (III) la spectrul I.R., s-a sintetizat N-β-hidroxietil-1-amino-2-propanolul (IV), prin reacția propenoxidului-1,2 cu 2-aminoetanolul, după metoda descrisă de Cottle [5]. În spectrul I.R. al acestui compus, care nu conține oxigen eteric, banda de la 1 120 cm^{-1} își reduce mult intensitatea comparativ cu cea din spectrul alcoxidihidroxiaminelor.

Pentru a atribui compușilor (III) structura (*a*) sau (*b*), ce poate rezulta prin atacul diferit al aminei la grupa oxiranică, s-au studiat spectrele substanțelor în soluție diluată în tetracloretilenă la concentrație $c \cong 0{,}005$ M, cînd practic nu mai există asocieri intermoleculare [6—8].

Spectrele I.R. înregistrate conțin o bandă ascuțită la 3 640 cm^{-1}, care poate fi atribuită, cu certitudine, unei grupe hidroxil primar. Alte benzi apar la 3 600, 3 500 și 3 370 cm^{-1} și un număr la 3 340 cm^{-1} (fig. 2). Frecvența benzilor este aceeași în seria de compuși (III) sintetizați. Se observă o diferență numai la derivații ariloxi, la care banda de la 3 600 cm^{-1} din derivații alcoxi este deplasată la 3 610 cm^{-1} (fig. 3).

Deoarece în literatura de specialitate nu s-au găsit indicații privind studiul prin spectrofotometrie I.R. al unor substanțe cu structură asemănătoare atît de complexă, pentru atribuirea acestor benzi s-au studiat în paralel mai multe substanțe cu structură similară, cunoscută (tabela 2).

Astfel, s-a sintetizat o serie de compuși alcoxi-monohidroxiaminici, cu grupă hidroxil secundară, conținînd o grupă aminică primară, secundară sau terțiară, și anume: 1-amino-3-etoxi-2-propanolul (V), 1-metilamino-3-etoxi-2-propanolul (VI), N-*bis*(β-hidroxietil)-1-amino-3-butoxi-2-propanolul (VII) și

Tabela 1

PROPRIETĂȚI FIZICE ALE COMPUȘILOR III

Compus III	*R*	t.f., °C/mm Hg	t. t., °C	Greutate moleculară găsit	Greutate moleculară calculat	n_D^{25}	Randament, %
a	CH_3—	140—42/3	35—36	149	149	1,4705	—
b	CH_3— CH_2—	144—46/3	—	164	163	1,4660	66
c	CH_3—$(CH_2)_2$—	146—49/3	36—37	177	177	—	66
d	$(CH_3)_2CH$—	146—48/3	36—37	178	177	—	67
e	CH_3—$(CH_2)_3$—	151—53/3	24—25	192	191	1,4628	67
f	$(CH_3)_2CH$—CH_2—	154—55/3	35—36	192	191	1,4592	65
g	$(CH_3)_3C$—	150—53/4	—	193	191	1,4604	64
h		180—82/4	61—62	216	217	—	63
i	C_6H_5—	198—202/3	76—77	212	211	—	70
j	CH_3—	200—205/3	77—78	227	225	—	69
k	$(CH_3)_3C$—	228—30/4	72—73	270	267	—	56

Tabela 2

FRECVENȚE νOH ȘI νNH ALE UNOR HIDROXIAMINE (cm^{-1}) (SOLUȚIE ÎN TETRACLORETILENĂ; $c \cong 0{,}005M$)

Nr. crt.	Substanța	ν OH primar liber	ν OH secundar	ν OH asociat	ν OH...N	ν NH liber	ν NH asociat	Benzi neatribuite
1	$H_2N—CH_2CH_2OH$	3640	—	—	3526	3411	3340	—
2	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	3640	—	—	3510	3370	3340	—
3	$CH_3CHCH_2—NH—CH_2CH_2OH$ (IV) OH	3640	—	—	3490—3510	3370	3340	—
4	$CH_3CHCH_2—N\ \ O$ (IX) OH	—	3630	—	3500—3510	—	—	—
5	$C_2H_5OCH_2CHCH_2—NH_2$ (V) OH	—	—	3600	3500	3410	3350	—
6	$C_2H_5OCH_2CHCH_2—NHCH_3$ (VI) OH	—	—	3600	3500	3390	3355	3450
7	$n—C_4HO_9CH_2CHCH_2—N(CH_2CH_2OH)_2$ (VII) OH	3635	—	3590	3490	—	—	3440 3370 3300
8	$n—C_4H_9OCH_2CHCH_2—N\ \ O$ (VIII) OH	—	3610	3590	3480—3500	—	—	—
9	$ROCH_2CHCH_2—NH—CH_2CH_2OH$ (III) OH	3640	—	3600	3490—3510	3370	3340	3440
10	$ArOCH_2CHCH_2—NH—CH_2CH_2OH$ (III) OH	3640	—	3610	3490—3510	3370	3340	3440

1-(4-morfolino)-3-butoxi-2-propanolul (VIII) și s-au studiat spectrele I.R. ale acestor substanțe în soluție diluată (fig. 4, și 5).

De asemenea, s-au studiat doi aminoalcooli derivați de la propenoxid, care nu conțin legătura eterică C—O—C liniară: N-β-hidroxietil-1-amino-2-propanolul (IV) și 1-(4-morfolino)-2-propanolul (IX) (fig. 6 și 7).

Din examinarea spectrelor acestor substanțe (tabela 2) rezultă că banda intensă și ascuțită de la 3600 cm^{-1} apare atunci cînd sînt prezente grupa alcoxi și hidroxilul secundar în poziție β. Această bandă,

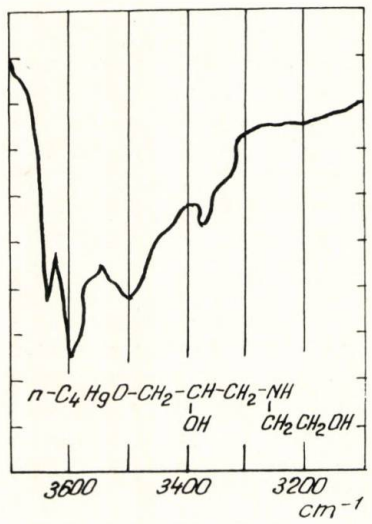


Fig. 2. Spectrul I.R. al compusului (III-*e*) în C_2Cl_4; cuva de 5 cm.

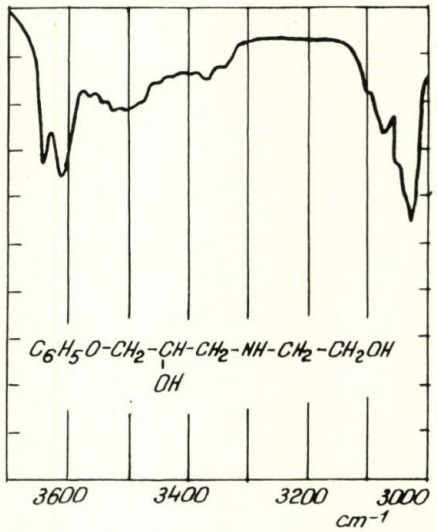


Fig. 3. Spectrul I.R. al compusului (III-*i*) în C_2Cl_4; cuva de 5 cm.

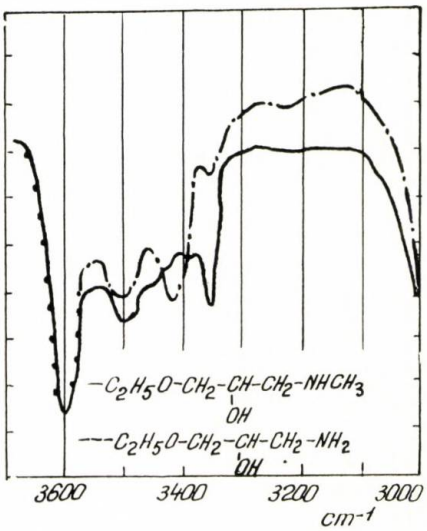


Fig. 4. Spectrele I.R. ale compușilor (V) și (VI) în C_2Cl_4; cuva de 5 cm.

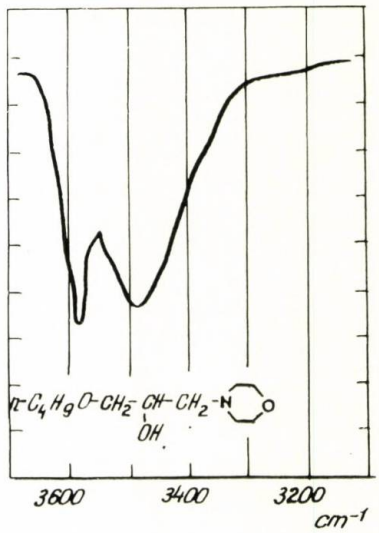


Fig. 5. Spectrul I.R. al compusului (VIII) în C_2Cl_4; cuva de 5 cm.

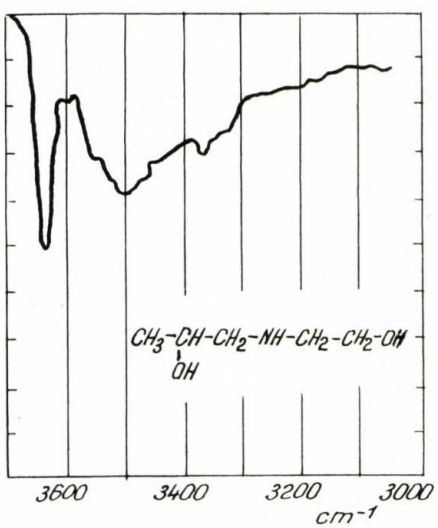


Fig. 6. Spectrul I.R. al compusului (IV) în C_2Cl_4; cuva de 5 cm.

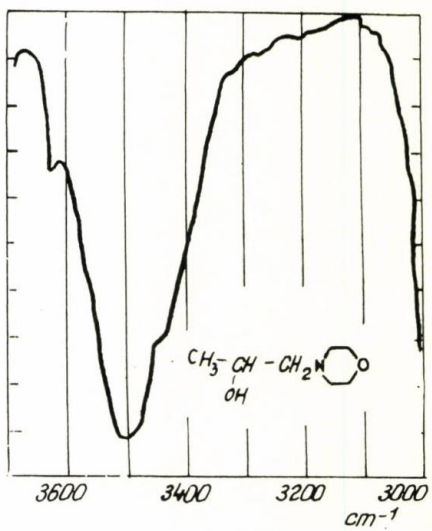


Fig. 7. Spectrul I.R. al compusului (IX) în C_2Cl_4; cuva de 5 cm.

atribuită OH secundar asociat cu oxigenul eteric, a fost obținută și de alți autori [9, 10], în cazul unor substanțe cu structură similară.

Un alt argument în favoarea atribuirii benzii de la aproximativ 3 600 cm^{-1}, din spectrele I.R. ale compușilor (III), unei grupe hidroxil secundare asociate cu un oxigen eteric rezultă din constatarea că la alcoxidihidroxiaminele (III) această absorbție este situată la 3 600 cm^{-1}, în timp ce la ariloxi-derivați banda se află la 3 610 cm^{-1} (fig. 2 și 3). În primul caz, deplasarea frecvenței $\Delta\nu$ (față de frecvența benzii de hidroxil secundar de la 3 629 cm^{-1}) este de 29 cm^{-1}, iar în al doilea caz $\Delta\nu = 19$ cm^{-1}. Este cunoscut faptul că deplasarea frecvenței $\Delta\nu$ este corelată cu tăria legăturii de hidrogen [6, 11]. Valorile obținute, $\Delta\nu$, pentru compușii alcoxi și ariloxi (III) arată că legătura de hidrogen, în cazul eterilor alifatici, este mai puternică decît la cei aromatici, fapt ce se datorește bazicității mai mari a eterului alifatic, ca urmare a efectului inductiv al radicalului alchil.

Dacă substanțele (III) ar avea structura (*b*) (din schema I), hidroxilul primar de la grupa metilol ar putea să formeze un chelat de șase atomi cu atomul de oxigen eteric. Luîndu-se în considerație lucrările lui K u h n [12] și S a i t ô și colab. [13], hidroxilul astfel asociat ar trebui să absoarbă la 3 547—3 558 cm^{-1}. O astfel de bandă este absentă din spectrele substanțelor studiate.

De asemenea, N-β-hidroxietil-1-amino-2-propanolul (IV), care nu are oxigen eteric, nu absoarbe la 3 600 cm^{-1} (fig. 6). Banda foarte intensă de la 3 640 cm^{-1}, caracteristică hidroxilului primar liber din spectrul I.R. al acestui compus, se poate admite că include și absorbția OH secundar neasociat. Un argument în favoarea acestei presupuneri este banda netă, deși de intensitate mică, de la 3 630 cm^{-1}, din spectrul I.R. al compusului (IX) (fig. 7), bandă atribuită hidroxilului secundar liber.

Spectrele I.R. ale alcoxi- și ariloxidihidroxiaminelor (III) mai conțin o bandă lărgită la 3 450—3 550

cm^{-1}, care corespunde grupelor hidroxil asociate intramolecular cu atomul de azot. Această atribuire a fost făcută pe baza datelor din literatură [8, 9] și a spectrelor substanțelor-model studiate (VIII), (IX).

O altă bandă ascuțită, dar mai puțin intensă, se află la 3 370 cm^{-1}. Prin analogie cu substanțele cu structură cunoscută studiate și ținînd seamă de datele din literatură [8, 14, 15], această bandă se atribuie grupei aminice secundare, libere, în timp ce umărul de la 3 340 cm^{-1} se datorește legăturii N—H asociate.

Bazicitatea

Din examinarea spectrelor I.R. ale substanțelor (III) reiese că, variind radicalul alchil sau aril legat de oxigenul eteric, deplasarea frecvenței grupei hidroxil asociate intramolecular la atomul de azot rămîne practic constantă, $\Delta\nu = 140$ cm^{-1}, ceea ce înseamnă că tăria legăturii de hidrogen respective nu se modifică. Din această observație se deduce faptul că bazicitatea grupei aminice nu variază, ceea ce se poate explica prin distanța mare ce există între grupa aminică și radicalul legat de oxigenul eteric, astfel că nu intervin efecte electronice sau sterice care să modifice sensibil capacitatea atomului de azot de a lega hidrogenul.

Această concluzie s-a verificat determinînd bazicitatea unor alcoxi- și ariloxidihidroxiamine (III). Într-adevăr, exponentul de bazicitate (*p*H la semiechivalență) al compușilor (III) cu R = metil, *n*-butil și fenil a variat foarte puțin (tabela 3).

Spectre RMN

Confirmarea structurii compușilor (III) a fost făcută și prin spectrul RMN al derivatului *n*-butoxi (III-*e*). Atribuirea semnalelor caracteristice diferitelor tipuri de protoni din moleculă este prezentată în figura 8. Ariile semnalelor corespund numărului de protoni de același tip, conform structurii propuse.

Semnalul care apare la $\delta = 4{,}17$ p.p.m., atribuit protonilor hidroxilici și amino, se deplasează spre cîmp mai înalt, la variația concentrației.

În concluzie, compușii sintetizați prin reacția 2-aminoetanolului cu 3-alcoxi- și ariloxipropenoxizi-1,2 sînt: N-β-hidroxietil-1-amino-3-alcoxi- sau ariloxi--2-propanoli.

Tabela 3

EXPONENȚI DE BAZICITATE AI UNOR HIDROXIAMINE

Compus	pK_b^* (22°C)	Compus	pK_b^* (22°C)
III-*a*	8,65	IV	8,92
III-*e*	8,75	VI	9,55
III-*i*	8,55	IX	7,30
		VIII	6,80

* Eroarea: ± 0,06.

Partea experimentală

Spectrele I.R. au fost înregistrate cu un aparat UR-10 Zeiss Jena, iar spectrul RMN—cu un spectrofotometru Varian Associates A-60 A.

Exponentul de bazicitate s-a determinat prin titrarea soluției apoase 0,02 M de amină, cu HCl 0,1 N, cu ajutorul unui *p*H-metru Clamann-Grahnert MV-11, cu electrozi de sticlă-calomel.

Temperaturile de topire sînt necorectate și s-au determinat cu aparatul cu microscop Boetius.

Alcoxi- și ariloxidihidroxiaminele (III). Într-un balon prevăzut cu agitator, termometru și pîlnie de picurare, se introduc 3 moli 2-aminoetanol proaspăt distilat și se picură în 3—4 ore, sub agitare, 1 mol

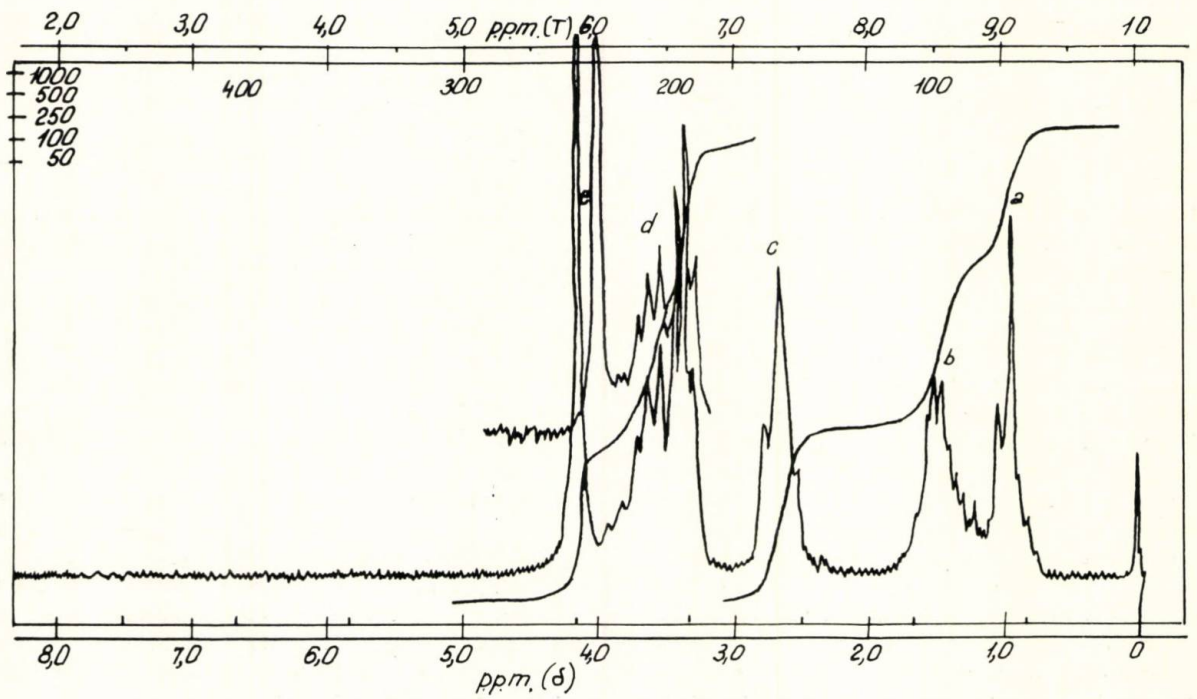


Fig. 8. Spectrul RMN al compusului (III-*e*), în CCl_4; T.M.S.:
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH—OH—CH_2—NH—CH_2—CH_2—OH$.
a b b d d d e c e c d e

3-alcoxi- sau ariloxi-1,2-propenoxid, la 40—45°C. Se continuă agitarea încă 2 ore, încălzind la 45—50°C.

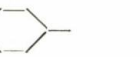
Din amestecul de reacție se distilă 2-aminoetanolul nereacționat, la 70—90°/20—25 mm Hg, apoi se reduce presiunea la 3—5 mm Hg și se distilă alcoxi- sau ariloxidihidroxiamina (III).

Pentru purificare, alcoxi-derivații s-au redistilat sub vid, în atmosferă de azot, iar cei ariloxi s-au recristalizat din benzen.

Conținutul în grupe aminice, dozat prin titrare cu acid percloric în mediu de acid acetic glacial, și indicele de acetil, determinat prin acetilare cu anhidridă acetică în mediu de piridină, se dau în tabela 4.

Tabela 4

PROPRIETĂȚILE ALCOXI ȘI ARILOXIDIHIDROXIAMINELOR (III)

Compus III	R	Echivalent amină, %		Ind. acetil, %	
		găsit	calculat	găsit	calculat
a	CH_3—	0,671	0,671	2,01	2,01
b	CH_3—CH_2—	0,609	0,613	—	—
c	CH_3—$(CH_2)_2$—	0,565	0,565	1,67	1,69
d	$(CH_3)_2CH$—	0,562	0,565	—	—
e	CH_3—$(CH_2)_3$—	0,520	0,523	1,56	1,57
f	$(CH_3)_2CH$—CH_2—	0,520	0,523	—	—
g	$(CH_3)_3C$—	0,518	0,523	1,55	1,57
h		0,462	0,461	1,37	1,38
i	C_6H_5—	0,471	0,474	1,42	1,42
j	CH_3—	0,440	0,445	1,33	1,33
k	$(CH_3)_3C$—	0,370	0,375	1,09	1,12

Pentru patru din cei 11 compuși sintetizați s-a efectuat analiza elementară (tabela 5).

Tabela 5

ANALIZA ELEMENTARĂ A COMPUȘILOR (III)

Compus III	Formula brută		C %	H %	N %
a	$C_6H_{15}NO_3$	găsit	48,26	10,15	9,35
		calculat	48,32	10,06	9,40
e	$C_9H_{21}NO_3$	găsit	56,52	11,21	7,54
		calculat	56,51	11,07	7,32
h	$C_{11}H_{23}NO_3$	găsit	60,80	10,71	6,36
		calculat	60,83	10,60	6,45
i	$C_{11}H_{17}NO_3$	găsit	62,32	8,29	6,58
		calculat	62,54	8,11	6,63

Controlul purității s-a făcut și prin analiză cromatografică pe strat subțire, folosind ca adsorbant silicagel G și ca eluant un amestec de alcool izopropilic: apă: soluție concentrată de amoniac, în proporție de 80:12:2 (vol.). Prin revelare cu soluție de iodură de potasiu și amidon s-au pus în evidență compușii prezenți. S-au obținut spoturi intens colorate, trecînd din violet în alb. Cu reactivul Dragendorff, specific pentru amine terțiare și baze cuaternare de amoniu, compușii (III) nu au dat reacție de culoare.

Metoxidihidroxiamina (III a). Compusul (III-*a*) s-a sintetizat prin reacția 1-clor-3-metoxi-2-propanolului cu 2-aminoetanolul, dat fiind că 3-metoxi-1,2-propenoxidul se obține cu randament mic din cauza solubilității mari în apă.

Într-un balon prevăzut cu agitator, termometru și pîlnie de picurare, se introduc 183 g (3 moli) 2-aminoetanol, peste care se picură, sub agitare, 124,5 g (1 mol) 1-clor-3-metoxi-2-propanol în timp de 2—3 ore, la temperatura de 45—50°C. După terminarea picurării, amestecul de reacție se menține încă 3 ore la 50—55°C.

Apoi se răcește și se tratează cu soluție NaOH 45% pînă la *p*H = 13, sub agitare și răcire, astfel încît temperatura să nu depășească 30°C. Sărurile precipitate se îndepărtează prin filtrare. Filtratul obținut se concentrează distilînd apa la 15—20 mm Hg, la o temperatură de pînă la 40°C. După o nouă filtrare se distilă 2-aminoetanolul nereacționat la 70—80°/15—20 mm Hg și metoxidihidroxiamina (III-*a*) la 140—142°C/3—4 mm Hg.

N-β-hidroxietil-1-amino-2-propanolul (IV). Sinteza compusului (IV) din 2-aminoetanol și 1,2-propenoxid a fost efectuată de C o t t l e și colaboratorii [5], cu raportul molar între reactanți de 7,8:1, respectiv, în prezență de 18 moli apă.

În această lucrare s-au redus excesul de etanolamină și proporția apei în amestecul de reacție.

În balonul de reacție prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent și pîlnie de picurare, se introduc 152 g (2,5 moli) 2-aminoetanol și 5 ml apă și se picură 58 g (1 mol) propenoxid în timp de 3 ore. Reacția este exotermă. Temperatura se menține la 20—23°C, prin răcire. După introducerea propenoxidului, amestecul de reacție se încălzește treptat la 40°C și se menține 2 ore la această temperatură.

Se distilă apa și 2-aminoetanolul nereacționat, pînă la 80°C/14—15 mm Hg. Compusul (IV) distilă la 143—146°C, la 14—15 mm Hg. Randament: 71 g (60% față de propenoxid). Compusul (IV) are: n_D^{25} = = 1,4680 și echivalent amină = 0,840% (teoretic: 0,842%).

Puritatea produsului s-a controlat prin cromatografie pe strat subțire.

Analiza elementară:

		C%	H%	N%
	găsit:	50,41	11,04	11,92
$C_5H_{13}NO_2$	calculat:	50,39	10,98	11,75

1-Amino-3-etoxi-2-propanolul (V) [16]. În balonul de reacție se introduc 150 ml amoniac p.a. soluție 25% și se picură 15,3 g (0,15 moli) 3-etoxi-1,2-propenoxid într-o oră, la 20—23°C. Amestecul de reacție se lasă 24 ore la temperatura camerei, apoi se menține 2 ore la 35°C și se distilă.

Compusul (V) distilă la 103—104°C/15 mm Hg; n_D^{25} = 1,4480; echivalent amină = 0,837% (deter-

minat prin titrare cu acid percloric în acid acetic glacial); teoretic = 0,840%. Obținut 10 g (56%).

Analiza elementară:

		C%	H%	N%
	găsit:	50,37	10,65	11,70
$C_5H_{13}NO_2$	calculat:	50,39	10,98	11,75

1-Metilamino-3-etoxi-2-propanolul (VI.) În balonul de reacție prevăzut cu termometru, agitator, refrigerent ascendent și pîlnie de picurare, se introduc 40 ml soluție apoasă 35% de metilamină p.a. și se picură în 2 ore 10,2 g (0,1 mol) 3-etoxi-1,2-propenoxid la temperatura de 23—26°C. Reacția este exotermă. Amestecul de reacție se menține două zile la temperatura camerei. Apoi se distilă metilamina nereacționată și apa, pînă la 101°C.

Compusul (VI) se distilă la vid: t.f. = 98—100°/16 mm Hg; n_D^{25} = 1,4400; echivalent amină = 0,748% (determinat prin titrare cu acid percloric în acid acetic glacial); teoretic = 0,752%. Obținut 7 g (52,7%).

Analiza elementară:

		C%	H%	N%
	găsit:	54,01	11,41	10,28
$C_6H_{15}NO_2$	calculat:	54,14	11,28	10,53

N-bis(β-hidroxietil)-1-amino-3-butoxi-2-propanolul (VII). În balonul de reacție prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent, termometru și pîlnie de picurare, se introduc 35 g (0,3 moli) dietanolamină și 5 ml apă și se picură 23,5 g (0,18 moli) 3-butoxi-1,2-propenoxid în timp de 2 ore, menținînd temperatura la 45—50°C. După terminarea picurării, amestecul de reacție se încălzește 2 ore la 45—50°C și încă 2 ore la 70°C. Se distilă apa și excesul de dietanolamină pînă la 160°C la 5 mm Hg. Compusul (VII) distilă la186—188°C/1 mm Hg. n_D^{25} = 1,4689; echivalent amină = 0,426% (determinat prin titrare cu acid percloric în acid acetic glacial); teoretic = 0,426%. Obținut 32,7 g (77%).

Analiza elementară:

		C%	H%	N%
	găsit:	56,03	10,82	5,81
$C_{11}H_{25}NO_4$	calculat:	56,17	10,64	5,96

1-(4-morfolino)-3-butoxi-2-propanolul (VIII). În balonul de reacție prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent, termometru și pîlnie de picurare, se introduc 13 g (0,15 moli) morfolină p.a. și se picură în 2 ore 13 g (0,1 moli) 3-butoxi-1,2-propenoxid, menținînd temperatura la 50—55°C. Se încălzește în continuare 2 ore la 70—75°C și se distilă. Se prinde o fracțiune pînă la 110°C/20 mm Hg. Apoi se reduce presiunea la 3 mm Hg și se distilă compusul (VIII) între 125 și 130°C. Se obțin 17 g compus (randament 78%), care se redistilă. t.f. = 126—127°C/3 mm Hg. n_D^{25} = 1,4619; echivalent amină = 0,458% (dozare cu acid percloric; teoretic = 0,461%). Compusul (VIII) este solubil în eter, benzen.

Analiza elementară:

		C%	H%	N%
	găsit:	60,71	10,51	6,50
$C_{11}H_{23}NO_3$	calculat:	60,83	10,60	6,45

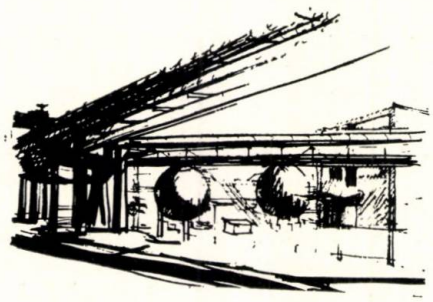
1-(4-morfolino)-2-propanolul (IX) [17]. În balonul prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent, pîlnie de picurare și termometru, se introduc 26 g (0,3 moli) morfolină p.a., 1 ml apă și se picură 11,6 g (0,2 moli) propenoxid, în timp de 2 ore sub agitare, la 35—40°C. Se încălzește în continuare 2 ore la 50—55°C și se distilă. Compusul (IX) distilă la 84—86°C/8 mm Hg; n_D^{25} = 1,4610; echivalent amină = 0,685% (dozare cu acid percloric; teoretic = 0,690%, obținut 17 g (70%).

Analiza elementară:

		N%
	găsit:	9,58
$C_7H_{15}NO_2$	calculat:	9,66

Bibliografie

1. Wonnacott, S. și Davies, D. G. Brevet englez 827450; C 07d.
2. Jahn, H. În: Plaste Kautschuk, **9**, 1959, p. 583.
3. Ulbrich, V. și Dufka, O. În: Chem. Prumysl, **10**, 1960, p. 549.
4. Shechter, L., Wynstra, J. și Kurkjy, R. P. În: Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, p. 94.
5. Cottle, D. L. În: J. Org. Chem., **11**, 1946, p. 286.
6. Tichy, M. În: Advances in Organic Chemistry, **5**, 1955.
7. Kuhn, L. P. În: J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 2 492.
8. Krueger, P. J. și Mettee, H. D. În: Can. J. Chem., **43**, 1965, p. 2 970.
9. Flett, M. C. În: Spectrochim. Acta, **10**, 1957, p. 21.
10. Foster, A. B. și colab. În: Tetrahedron, **16**, 1965, p. 177.
11. Avram, M. și Mateescu, G., Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică. Ed. tehnică, București, 1966.
12. Kuhn, L. P. și Wires, R. A. În: J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 2 161.
13. Saitô, H. și colab. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1966, p. 989.
14. Drefahl, G. și Hörhold, H. În: Chem. Ber., **94**, 1961, p. 1 641.
15. Kuhn, L. P. și colab. În: Z. Analyt. Chem., **170**, 1959, p. 106.
16. Ponomarev, F. G. În: Zhur. obshchei Khim., **23**, 1953, p. 656.
17. Chapman, N. B. și Triggle, D. J. În: J. Chem. Soc., 1963, p. 1 385.



R. Vîlceanu, Ileana Neamţiu, Maţa Knejev

CONTRIBUŢII LA CHIMIA ACENAFTENULUI

I. SEPARAREA ACENAFTENULUI DIN ULEIUL DE ABSORBŢIE

Chimia acenaftenului a cunoscut în ultimii ani o dezvoltare deosebită, justificată de numeroasele sale întrebuinţări în cele mai variate domenii: coloranţi, materiale plastice, produse farmaceutice etc. De un interes crescînd sînd studiile care indică utilizarea acenaftenului şi a derivaţilor săi ca produse fitofarmaceutice [1—4], fapt confirmat şi de studiile de toxicitate, care indică o toxicitate redusă şi absenţa reziduurilor toxice pentru om şi animale [5].

Principala sursă de acenaften o constituie gudroanele cărbunilor de pămînt, în care locul al patrulea după naftalină, îl ocupă fenantrenul şi fluorenul. Posibilitatea valorificării acenaftenului este legată, însă, de separarea lui. Datele din literatura de specialitate sînt destul de numeroase, dar cea mai accesibilă metodă pare să fie cea a lui S p i t î n şi S m i r n o v [6], care descriu şi schema tehnologică a separării. De asemenea, în legătură cu purificarea acenaftenului există o bogată literatură de brevete [7—11].

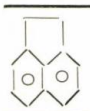
Distilarea uleiului de absorbţie prezintă interes şi în obţinerea unei fracţiuni îmbogăţite în metilnaftaline, fracţiune care posedă calităţi excelente de solvent pentru derivaţi organofosforici, avînd totodată şi o acţiune sinergică [12].

Partea experimentală

Analiza cromatografică în faza gazoasă a uleiului de absorbţie (fracţiunea cu limitele de distilare între 230 şi 300°C, densitatea $d_4^{20} = 1{,}039$) arată un procentaj de 9—10% acenaften. S-a lucrat pe o coloană cromatografică cu umplutură de Apiezon L 15%, de lungime 190 cm, d = 5 × 5, la o temperatură programată de 180—250°C. Acenaftenul se separă la 180°C în condiţii foarte bune. Pentru punerea lui în evidenţă s-a executat un ciclu preparativ, separîndu-se picul respectiv. La produsul separat s-a făcut: spectrul U.V. în metanol, care arată $\lambda_{max.}$ la 321, 317, 315, 307, 300, 289, 279, 244 mμ; spectrul I.R. prezentînd benzile caracteristice date în tabela 1 şi punctul de topire fiind 94°C.

Pentru a se obţine acenaftenul din uleiul de absorbţie, s-a efectuat o distilare prealabilă, separîndu-se o fracţiune între 90 şi 110°C, la 2 mm Hg. Fracţiunea îmbogăţită în acenaften (13,8%) a fost apoi fracţionată pe o coloană Vigreux, separîndu-se fracţiunile: pînă la 90°C, între 90 şi 100°C, 100—108°C şi

Tabela 1

	λ (cm⁻¹)	Atribuirea	λ (cm⁻¹)	Atribuirea
	3058—3039	νCH aromatic	1427,1421	β_s CH
	2922,2838	ν_{as} CH_2, ν_s CH_2	1369,840,799	
	1603—1594	vib. scheletului aromatic	786, 748	γ CH

108—110°C la 2 mm Hg. Acenaftenul a fost separat din fracţiunea care distilă între 100 şi 108°C, din care a fost obţinut prin răcire la 25°C. Verificarea purităţii acenaftenului brut s-a făcut după metoda J u r k i e w i c z [13], metodă care comportă o eroare în jur de 1% a determinării şi care se pretează pentru amestecuri ce conţin peste 50% acenaften. Metoda constă în determinarea punctului de topire şi de solidificare şi calculul concentraţiei după formulele:

$$x = 1{,}4\ t_1^0 - 33 \qquad \text{şi} \qquad x = 1{,}5\ t_2^0 - 42{,}5$$

unde:

t_1^0 este temperatura de topire;

t_2^0 — temperatura de solidificare;

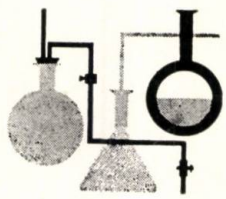
x — concentraţia acenaftenului, %.

Din această analiză rezultă o puritate de 76% a produsului brut, care prin două recristalizări din alcool etilic ajunge la o puritate de 95,8%. Tot pentru verificarea purităţii produsului brut s-a executat o cromatografie în strat subţire folosind drept suport silicagel Camag DSFO. Din încercările efectuate asupra unei serii de eluenţi s-a ajuns la concluzia că un amestec de hexan: cloroform (1:1) dă rezultatele cele mai bune. Punerea în evidenţă a acenaftenului şi a componentelor gudronului s-a făcut fie prin stropire cu un revelator universal pentru hidrocarburi policiclice aromatice, formol-acid sulfuric [14], fie în lumină U.V. După această analiză în produsul brut apare o singură impuritate. Randamentele de separare a acenaftenului din uleiul de absorbţie au fost cuprinse între 38 şi 40%.

Se consideră că metoda de separare a acenaftenului trebuie să fie o metodă de prelucrare complexă şi utilizare maximă a fracţiunilor uleiului de absorbţie, ceea ce va permite scăderea preţului acenaftenului ca materie primă chimică la valoarea lui reală.

Bibliografie

1. Craniades, P. şi Rumpf, P. În: Bull. Soc. Chim, France. 1954 p. 719.
2. Fisher, H. E. În: Naturwissenschaften, **45**, 1958, p. 545.
3. Melnikov, N. M. În: Uspehi Himii, **23**, 1954, p. 21.
4. Julia, M. În: Bull. Soc. Chim. France, 1952, p. 1 063.
5. Resketink, A. L., Takalina, E. I. şi En'Yakova, P.A. Gig. Tr. Prof. Zabol, **14**, nr. 6, 1970, p. 46.
6. Spiţin, A. C. şi Smirnov, M. Soobscenia Giprokoksa Metalurgizdat, **23** 1960, p. 88.
7. Benett, J. Brevet S.U.A. 1819680, 18/8, 1931; C. 1932, I. p. 608.
8. Kraft, F. şi Müller, S. Brevet franc., 726246, 25/5, 1932; C. 1932, II, p. 2 404.
9. Jäeger, A. O., Lebanon, M. şi Daniels, L. C. Brevet S.U.A. 1930054, 10/10 1933, C. 1934, I. p. 2 196.
10. Jäeger, A. O. Daniels, L. C., West, H. J. şi Stevensons, C. E., Brevet S.U.A. 1879686, 2/7, 1932; C. 1933, I. p. 1 018.
11. Arnold, G. B. şi Hess, H. Brevet, S.U.A. 2652438, 23/2, 1950; C. A. 1954, p. 5 624.
12. Lazorin, S. N., Hlopkova, L. L. şi Iaţiuk, T. L. În: Koks i Himia, **9**, 1969, p. 45.
13. Jurkiewicz, J. şi Jaszeur, J. În: Chem. Anal. Warsaw, **3**, 1958, p. 147.
14. Le Rosen, N., Moravek, I. şi Carlton, J. K. În: Anal. Chem., **24**, 1952, p. 1 335.



✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

Al 5-lea Simpozion european (al 2-lea internaţional) de ingineria reacţiilor chimice

În 1972 (2—5 mai) va avea loc în Olanda cea de-a 111-a manifestare a Federaţiei europene de inginerie chimică organizată de Working Party on Chemical Reaction Engineering of the European Federation of Chemical Engineering în colaborare cu asociaţii olandeze de specialitate.

Temele prevăzute sînt: aspecte fizice ale proceselor în reactoare chimice; cinetici de reacţii aplicate; modelarea unor reactoare chimice; istoria unor reactori industriali.

Pentru informaţii: 5 th European Symposium on Chemical Reaction Engineering, c/o Congress Bureau, 199, O.Z.—Burgwal, Amsterdam C, Netherlands (Olanda).

Al 3-lea Congres de coroziunea matalelor

În 1972 (21—27 mai) va avea loc la Tokio (Japonia) un congres internaţional cu privire la coroziunea metalelor, organizat de Federaţia europeană de coroziune. Temele prevăzute sînt: procese electrochimice, inclusiv dizolvarea anodică, pasivitate, coroziunea sub solicitare anodică, inhibitori, protecţia anodică şi catodică, acoperiri de protecţie, oxidări la temperaturi ridicate, coroziunea atmosferică, coroziunea produsă de apa de mare, coroziunea în sol, coroziunea în întreprinderi producătoare de energie, coroziunea în industrii prelucrătoare, coroziunea în medii speciale, verificarea coroziunii, pregătirea în domeniul coroziunii.

Pentru informaţii: dr. G. Ito. Secretary General, Japanese Organising Committee, 5 th International Congress on Metallic Corrosion, National Research Institute for Metals, 2—3—12 Nakameguro, Meguro -ku, Tokyo, Japan (Japonia).

I. Baciu și Ivona Tănăsescu

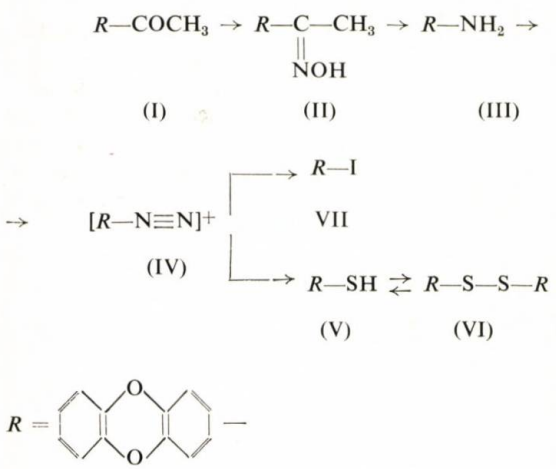
SINTEZA BENZ-1,4-DIOXINO-[2,3-b]-TIOXANTONEI

Datorită importanței mari pe care o prezintă sistemele heterociclice, atît din punct de vedere teoretic, cît și practic, cercetările în acest domeniu au cunoscut și cunosc în continuare o amploare deosebită.

Este știut faptul că dibenz-*p*-dioxinul și, mai ales, tioxantona au o mare importanță practică și teoretică, acest lucru rezultînd din numeroasele lucrări care se ocupă de aceste două sisteme heterociclice.

Din aceste considerente, în această lucrare autorii și-au propus să prezinte sinteza unui nou sistem heterociclic, în care să fie condensate tioxantona și dibenz-*p*-dioxinul.

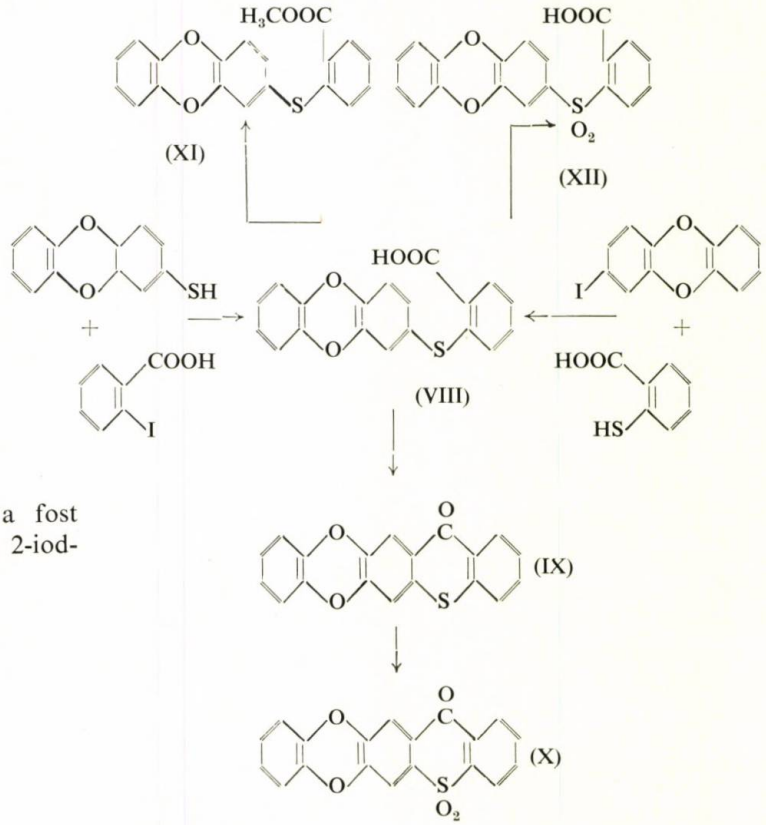
În acest scop a fost sintetizat 2-aminodibenz-*p*-dioxinul (III), printr-o transpoziție Beckmann asupra oximei 2-acetildibenz-*p*-dioxinului (II) [1], de la care, prin intermediul sării de diazoniu respective (IV), a fost sintetizat 2-mercaptodibenz-*p*-dioxinul (V) și 2-iod-dibenz-*p*-dioxinul (VII):



Prin condensarea tiofenolului (V) cu acid *o*-iodbenzoic se obține acidul (VIII), care a fost obținut și pe altă cale, și anume prin condensarea 2-iod-dibenz-*p*-dioxinului cu acid tiosalicilic.

Punctul de topire mixt al produșilor obținuți prin cele două metode nu a prezentat depresiune. Acidul (VIII) a fost caracterizat și prin transformarea sa în esterul metilic corespunzător (XI). Prin oxidare cu apă oxigenată în mediu de acid acetic glacial, s-a obținut sulfona corespunzătoare (XII).

Închiderea ciclului tioxantonic a fost realizată cu ajutorul acidului polifosforic, obținîndu-se benz-1,4-dioxino-[2,3-*b*]-tioxantona (IX), care, prin oxidare cu apă oxigenată, a dus la sulfona (X):



Spectrul I.R. al compușilor sintetizați confirmă structura lor. Astfel, spectrul I.R. al acidului (VIII) prezintă benzi caracteristice la 1 700 cm^{-1} (νC = O acid), 3 455 cm^{-1} (νOH acid) și 1 310 cm^{-1} (νC_O_C), iar cel al benz-1,4-dioxino-[2,3-*b*]-tioxantonei (IX) la 1 650 cm^{-1} (νC = 0) și 1 318 cm^{-1} (νC_O_C).

În concluzie, în lucrare se descriu sintezele a opt compuși noi, dintre care compusul (IX) reprezintă un nou sistem heterociclic.

Partea experimentală

Prepararea 2-acetildibenz-p-dioxinului (I) a fost realizată prin acetilarea directă a dibenz-*p*-dioxinului [2], produs alb cristalin, cu p.t. = 133—134°C (din alcool etilic).

Obținerea oximei 2-acetildibenz-p-dioxinului (II). S-a lucrat după [2]. Se obține un produs alb cristalin, cu p.t. = 175—176°C (din alcool etilic).

2-Aminodibenz-p-dioxinul (III) a fost preparat printr-o transpoziție Beckmann asupra oximei (II), obținîndu-se mai întîiace tanilida corespunzătoare, care prin hidroliză cu HCl conduce la clorhidratul

respectiv. Amina liberă a fost pusă în libertate prin tratarea clorhidratului cu o soluție de amoniac [1].

Diazotarea 2-aminodibenz-p-dioxinului a fost realizată în condițiile descrise de Gilman și Dietrich [3].

Sinteza 2-mercaptodibenz-p-dioxinului (V). Soluția sării de diazoniu (IV) se adaugă, în porțiuni mici, peste o soluție formată din 8 g etilxantogenat de potasiu, 4 g Na_2CO_3 cristalizat și 60 ml apă, încălzită la 60—70°C.

Se obține esterul xantogenic corespunzător sub forma unui ulei galben, care prin răcire se solidifică. Se recristalizează din alcool etilic, rezultînd un produs alb-gălbui cu p.t. = 106°C. Randamentul este de 4,5 g;

găsit % S 21,37

pentru $C_{15}H_{12}O_3S_2$ calculat % S 21,05

Esterul xantogenic este hidrolizat la tiofenolul (V) prin refluxare, timp de 3 ore, într-o soluție de 6 g KOH în 40 ml alcool metilic. Se obține o soluție de culoare roșie, care se filtrează, iar filtratul se acidulează cu acid acetic — apă în proporție de 1:1.

Se formează un precipitat galben, care se răcește cu gheață și se filtrează la trompă.

Tiofenolul are p.t. = 78—81°C și prezintă un miros specific de mercaptan. Randamentul este de 2,3 g.

La recristalizare din alcool etilic se obține un produs alb-gălbui, cu p.t. = 208—210°C. În spectrul I.R., dispare banda νSH caracteristică tiofenolului, ceea ce i-a condus pe autori la ipoteza că, la recristalizare, tiofenolul s-a oxidat la disulfura corespunzătoare (VI).

Prin reducerea acesteia cu Zn și acid acetic se obține din nou tiofenolul (V) cu p.t. = 79—81°C.

Obținerea 2-iod-dibenz-p-dioxinului (VII). Sarea de diazoniu a 2-aminodibenz-*p*-dioxinului, obținută din 12 g amină (III) după Gilman și Dietrich [3], se toarnă într-o soluție răcită de 15 g KJ și 100 ml soluție de H_2SO_4 10%. Acest amestec se încălzește la fierbere, obținîndu-se 2-iod-dibenz-*p*-dioxinul brut, care se spală cu o soluție de $K_2S_2O_3$, apoi cu o soluție de KOH 5% și, în final, de 2—3 ori cu apă. După recristalizare din alcool — apă (1:1) se obțin 10 g 2-iod-dibenz-*p*-dioxin, cu p.t. = 94—96°C (literatură 95—97°C) [3].

Sinteza 2-dibenz-p-dioxinil-2'-carboxifenilsulfurii (VIII). Metoda a. 0,41 g tiofenol (V), dizolvat în 5 ml alcool etilic absolut, se tratează cu 0,2 g sodiu metalic și apoi se adaugă 0,5 g acid *o*-iod benzoic și o mică cantitate de cupru — bronz. Se încălzește pe baie de ulei la 120°C, timp de 7 ore. Reziduul solid obținut la răcire a fost extras cu alcool etilic la fierbere. Soluția fierbinte se filtrează, se răcește și se acidulează cu o soluție de HCl 10%. Precipitatul obținut se filtrează la trompă și se recristalizează din alcool etilic, rezultînd un produs alb-gălbui, cu p.t. = 265—268°C. Randament 0,15 g.

Metoda b. Se refluxează timp de 6 ore un amestec din 3,5 g 2-iod-dibenz-*p*-dioxin, 1,7 g acid tiosalicilic, 1,5 g Na_2CO_3 anhidru, 0,1 g cupru — bronz și 50 ml dimetilformamidă. Produsul de reacție se diluează cu apă, se răcește și se filtrează. Precipitatul se reia cu 50 ml soluție de NaOH 5%, se filtrează, și filtratul obținut se unește cu filtratul inițial. Prin acidularea acestor filtrate cu HCl 10% precipită un produs galben-deschis, care se recristalizează din alcool etilic. Se obține un produs cristalin alb-gălbui, cu p.t. = 266—268°C. Randament 2,5 g.

găsit

% C 67,88

% H 3,32

% COOH 13,3

pentru $C_{19}H_{12}O_4S$ calculat

% C 67,85

% H 3,56

% COOH 13,3

Spectrul I.R.:

νC = O(acid) ..... 1700 cm^{-1}

νOH (acid) ..... 3455 cm^{-1}

νC — O — C ..... 1310 cm^{-1}

Sinteza esterului metilic (XI). Printr-o soluție de 0,2 g acid (VIII) în 20 ml alcool metilic absolut se barbotează un curent de acid clorhidric gazos. La început acidul trece în soluție, iar la sfîrșitul reacției apare un precipitat alb-cristalin, cu p.t. = 148—150°C. Randament 0,16 g.

Sinteza sulfonei acidului — VIII - - (XII). 0,2 g acid (VIII) se introduc într-o soluție de 2 ml H_2O_2 în 15 ml acid acetic glacial și se refluxează timp de 2 ore. Produsul de reacție se toarnă în aproximativ 50 ml apă, cînd precipită sulfona, de culoare albă. Se recristalizează din acid acetic glacial și apă (1:1) (p.t. = 238°C).

Spectrul I.R.

νSO_2 ..... 1300 cm^{-1}

Sinteza benz-1,4-dioxino-[2,3-b]-tioxantonei (IX). Într-un balon de sulfonare prevăzut cu agitator mecanic se introduc 2 g acid (VIII) și 20 g acid polifosforic. Se încălzește pe baie de ulei la 130°C, timp de 6 ore. Amestecul de reacție se toarnă în apă rece sub agitare, obținîndu-se un precipitat verzui, care se filtrează la trompă și se spală bine pe filtru, cu o soluție de $NaHCO_3$ 5%, se filtrează la cald, iar precipitatul brut se recristalizează din benzen, cu cărbune animal, rezultînd un produs cristalin alb-verzui, cu p.t. = 315—317°C. După a doua recristalizare se obține un produs sub formă de cristale aciculare pufoase, cu p.t. = 320°C. Randament 0,7 g. La cromatografierea în strat subțire (suport de silicagel cu amestec de cloroform — benzină de extracție) se obține un singur spot, ceea ce indică un compus unitar:

găsit

% C 71,46

% H 3,51

pentru $C_{19}H_{10}O_3S$ calculat:

% C 71,69

% H 3,14

Spectrul I.R.:

νCO ..... 1650 cm^{-1}

νC — O — C ..... 1318 cm^{-1}

În H_2SO_4 concentrat, compusul (IX) prezintă o fluorescență galben-orange, caracteristică nucleului tioxantonic.

Sinteza benz-1,4-dioxino-[2,3-b]-tioxanton-10,10-dioxinului (X). Se refluxează timp de 3 ore o soluție de 0,2 g compus (XII) în 20 ml acid acetic glacial, la care s-au adăugat 2 ml H_2O_2. Amestecul de reacție se toarnă în apă, iar precipitatul se filtrează. Se obține un produs cristalin, de culoare galben-deschis, cu p.t. = 310—312°C [din acid acetic glacial — apă (1:1)].

Bibliografie

1. Vasiliu, G. și Baciu, I. În: Ann. Univ. București — seria Chimie; XVIII, 1969, p. 15.
2. Vasiliu, G. și Baciu, I. În: Rev. Chim. (București) 1968, p. 706.
3. Gilman, H. și Dietrich, J. În: J. Am. Chem. Soc. **79**, 1957, p. 1 439.

A. Buzás, P. Popescu, S. Şerban şi C. Făgărăşanu

UN NOU PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA ETILAMINELOR DIN ACETONITRIL

II. Aspecte tehnologice

În prima parte au fost expuse cercetările de laborator avînd drept scop obținerea unor catalizatori adecvați pentru procesul de hidrogenare a acetonitrilului. În continuare se prezintă lucrările efectuate la scară-pilot pentru verificarea performanțelor catalizatorilor selecționați.

Etilaminele sînt intermediari valoroși pentru industria organică de sinteză, dar ele își găsesc aplicații și în tehnica de laborator, industria hîrtiei, celulozei, textilă, rafinarea țițeiului, apoi ca inhibitori de coroziune, adjuvanți în tehnica fotografică, prelucrarea cauciucului, degresarea metalelor, detergenți, inhibitori și catalizatori pentru o serie de reacții, mai ales din domeniul chimiei macromoleculelor.

Metodele aplicate industrial pentru producerea etilaminelor sînt legate de alchilarea amoniacului cu etanol, aldehidă acetică sau eter etilic, de obicei în condiții reductive, peste catalizatori corespunzători de deshidratare, respectiv de deshidratare și hidrogenare.

Obținerea aminelor alifatice prin reducerea funcțiunii nitril a fost aplicată pe scară industrială în strînsă legătură cu apariția fibrelor poliamidice, pentru diamine din dinitrili grași. Majoritatea procedeelor realizează reducerea în fază lichidă, de obicei discontinuu, folosind diverși catalizatori. Extinderea metodei la nitrili inferiori, în condiții industriale, nu s-a realizat încă pînă în prezent.

Termodinamica hidrogenării acetonitrilului

Procesul de hidrogenare a acetonitrilului reprezintă totalitatea unor reacții paralele, consecutive și fenomene fizice ce decurg pe granula de catalizator. În marea lor majoritate, reacțiile de hidrogenare sînt exoterme și reversibile. Pentru reacțiile de formare a celor trei etilamine căldurile de reacție au valorile următoare:

— monoetilamina:	38,540 kcal/mol	la 298°K
— dietilamina:	81,040 kcal/mol	
— trietilamina:	128,27 kcal/mol	

Calculul termodinamic s-a efectuat cu scopul de a obține informații privind posibilitatea realizării reacțiilor, variația constantelor de echilibru cu temperatura și presiunea și domeniul de inversare a reacțiilor. Pentru 21 de reacții formulate ca fiind posibile, s-au calculat energia liberă de reacție, constantele de echilibru în domeniul 298—673°K și 0—100 kgf/cm², aplicîndu-se metode recente, bazate pe contribuțiile de grup. S-a găsit o bună concordanță cu datele experimentale. Reacțiile sînt următoarele:

$$CH_3CN + 2H_2 \rightleftarrows CH_3CH_2NH_2 \quad (I)$$

$$2CH_3CN + 4H_2 \rightleftarrows (CH_3CH_2)_2NH + NH_3 \quad (II)$$

$$3CH_3CN + 6H_2 \rightleftarrows (CH_3CH_2)_3N + 2NH_3 \quad (III)$$

$$CH_3CH_2NH_2 + (CH_3CH_2)_2NH \rightleftarrows (CH_3CH_2)_3N + NH_3 \quad (IV)$$

$$CH_3CH_2NH_2 + (CH_3CH_2)_3N \rightleftarrows 2(CH_3CH_2)_2NH \quad (V)$$

$$2CH_3CH_2NH_2 \rightleftarrows (CH_3CH_2)_2NH + NH_3 \quad (VI)$$

$$2(CH_3CH_2)_2NH \rightleftarrows CH_3CH_2NH_2 + (CH_3CH_2)_3N \quad (VII)$$

$$(CH_3CH_2)_3N + H_2 \rightleftarrows CH_3CH_2NH_2 + CH_3CH_2CH_2CH_3 \quad (VIII)$$

$$(CH_3CH_2)_3N + 2H_2 \rightleftarrows CH_3CH_2NH_2 + 2CH_3CH_3 \quad (IX)$$

$$(CH_3CH_2)_3N + 4H_2 \rightleftarrows CH_3CH_2NH_2 + 4CH_4 \quad (X)$$

$$(CH_3CH_2)_3N + 2H_2 \rightleftarrows (CH_3CH_2)_2NH + 2CH_4 \quad (XI)$$

$$CH_3CN + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + CH_3NH_2 \quad (XII)$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + 3H_2 \rightleftarrows 4CH_4 \quad (XIII)$$

$$CH_3CH_3 + H_2 \rightleftarrows 2CH_4 \quad (XIV)$$

$$CH_3CN + CH_3CH_2NH_2 + 3H_2 \rightleftarrows CH_3NHCH_2CH_3 + NH_3 + CH_4 \quad (XV)$$

$$CH_3CN + (CH_3CH_2)_2NH + 3H_2 \rightleftarrows CH_3N(CH_2CH_3)_2 + NH_3 + CH_4 \quad (XVI)$$

$$2CH_3CN + CH_3CH_2NH_2 + 6H_2 \rightleftarrows (CH_3)_2NCH_2CH_3 + 2NH_3 + 2CH_4 \quad (XVII)$$

$$CH_3CN + 2CH_3CH_2NH_2 + 3H_2 \rightleftarrows CH_3NHCH_2CH_2CH_2CH_3 + 2NH_3 + CH_4 \quad (XVIII)$$

$$CH_3CN + 2CH_3CH_2NH_2 + 2H_2 \rightleftarrows CH_3CH_2NHCH_2CH_2CH_2CH_3 + 2NH_3 \quad (XIX)$$

$$2CH_3CN + 2CH_3CH_2NH_2 + 4H_2 \rightleftarrows (CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2CH_2CH_3 + 3NH_3 \quad (XX)$$

$$CH_3CN + 4H_2 \rightleftarrows 2CH_4 + NH_3 \quad (XXI)$$

Valorile energiilor libere de reacție arată că toate reacțiile formulate sînt posibile din punct de vedere termodinamic. Pentru calculul constantelor de echilibru s-a folosit relația dintre constantă, energia liberă de reacție și temperatură. În vederea simplificării calculului, presiunea a fost menținută la valoare-standard. În aceste condiții, relația se simplifică la forma: $\Delta G = -RT \ln K$ sau $\log K = -\Delta G (4{,}51\ T)^{-1}$, care permite calculul constantelor de echilibru la presiunea-standard, în funcție de temperatură. Pentru intervalul 298—673°K valorile sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

CONSTANTELE DE ECHILIBRU ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

Reacția nr.	Temperatura, °K			
	298	373	473	673
(I)	$5{,}08 \cdot 10^{11}$	$6{,}17 \cdot 10^{6}$	$5{,}24 \cdot 10^{2}$	$1{,}56 \cdot 10^{-2}$
(II)	$2{,}51 \cdot 10^{25}$	$1{,}20 \cdot 10^{15}$	$2{,}39 \cdot 10^{6}$	$5{,}25 \cdot 10^{-4}$
(III)	$4{,}46 \cdot 10^{41}$	$1{,}58 \cdot 10^{25}$	$2{,}67 \cdot 10^{11}$	$1{,}39 \cdot 10^{-4}$
(IV)	$3{,}09 \cdot 10^{4}$	$2{,}14 \cdot 10^{3}$	$2{,}45 \cdot 10^{2}$	$1{,}58 \cdot 10^{-1}$
(V)	$3{,}31 \cdot 10^{-3}$	$1{,}56 \cdot 10^{-2}$	$3{,}41 \cdot 10^{-2}$	$1{,}36 \cdot 10^{-1}$
(VI)	$1{,}15 \cdot 10^{2}$	$3{,}37 \cdot 10^{1}$	8,5	2,14
(VII)	$3{,}02 \cdot 10^{2}$	$6{,}38 \cdot 10^{1}$	$2{,}94 \cdot 10^{1}$	7,36
(VIII)	$5{,}24 \cdot 10^{14}$	$2{,}14 \cdot 10^{12}$	$1{,}58 \cdot 10^{10}$	10^{8}
(IX)	$1{,}25 \cdot 10^{24}$	$1{,}12 \cdot 10^{20}$	$3{,}02 \cdot 10^{16}$	$5{,}01 \cdot 10^{12}$
(X)	$3{,}16 \cdot 10^{47}$	$5{,}62 \cdot 10^{38}$	$1{,}58 \cdot 10^{31}$	10^{23}
(XI)	$3{,}09 \cdot 10^{22}$	$2{,}82 \cdot 10^{18}$	$7{,}24 \cdot 10^{14}$	$1{,}12 \cdot 10^{11}$
(XII)	$1{,}07 \cdot 10^{22}$	$1{,}11 \cdot 10^{15}$	$1{,}90 \cdot 10^{9}$	$7{,}08 \cdot 10^{2}$
(XIII)	$5{,}62 \cdot 10^{32}$	$2{,}63 \cdot 10^{26}$	$9{,}11 \cdot 10^{20}$	10^{15}
(XIV)	$4{,}90 \cdot 10^{11}$	$2{,}19 \cdot 10^{9}$	$2{,}34 \cdot 10^{7}$	$1{,}41 \cdot 10^{5}$
(XV)	$1{,}90 \cdot 10^{24}$	$6{,}31 \cdot 10^{16}$	$2{,}82 \cdot 10^{10}$	$2{,}25 \cdot 10^{3}$
(XVI)	$4{,}78 \cdot 10^{26}$	$3{,}8 \cdot 10^{18}$	$6{,}02 \cdot 10^{11}$	$1{,}90 \cdot 10^{4}$
(XVII)	10^{51}	$3{,}17 \cdot 10^{35}$	$6{,}3 \cdot 10^{22}$	$5{,}25 \cdot 10^{7}$
(XVIII)	$4{,}17 \cdot 10^{31}$	$3{,}31 \cdot 10^{21}$	$1{,}26 \cdot 10^{14}$	$7{,}94 \cdot 10^{5}$
(XIX)	$5{,}49 \cdot 10^{19}$	$1{,}12 \cdot 10^{13}$	$1{,}90 \cdot 10^{7}$	8,9
(XX)	$7{,}94 \cdot 10^{32}$	$7{,}94 \cdot 10^{20}$	$2{,}76 \cdot 10^{12}$	$1{,}29 \cdot 10^{2}$
(XXI)	$6{,}02 \cdot 10^{38}$	$3{,}98 \cdot 10^{28}$	10^{20}	$2{,}82 \cdot 10^{10}$

Exceptînd reacția (V), se observă o deplasare puternică a echilibrului, în sensul formulării spre dreapta, precum și o dependență marcantă a echilibrului de temperatură. Formarea monoetilaminei la presiunea-standard și 575°K este greu de realizat; se inversează sensul reacției. Pentru dietilamină și trietilamină fenomenul are loc la 590, respectiv 620°K. Echilibrul reacțiilor secundare este mai puțin influențat de temperatură, decît al reacțiilor principale de formare a celor trei etilamine.

Influența presiunii asupra echilibrului se exprimă prin relația $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right) T = -\frac{\Delta n}{P}$. Dacă temperatura se menține constantă, se poate integra și se obțin: $\ln K_2/K_1 = -\Delta n \ln P_2/P_1$ sau $\log K_2 = \log K_1 - -\Delta n \log P_2/P_1$. Valorile calculate pentru presiunea de 20, 50 și 100 kgf/cm² se indică în tabela 2.

Influența presiunii asupra echilibrului este mai puțin importantă decît a temperaturii și este de sens opus. Mărimile termodinamice calculate au permis să se tragă concluzia că în domeniul investigat hidrogenarea acetonitrilului este posibilă, conversiile pot atinge valori ridicate și pe lîngă reacțiile principale poate decurge și o serie de reacții secundare, mai ales pe un catalizator insuficient de selectiv. Creșterea temperaturii deplasează echilibrul în sensul nedorit, iar a presiunii are un efect invers, dar dăunează selectivității procesului, prin favorizarea formării aminelor secundare și terțiare.

Partea experimentală

Au fost efectuate experimentări într-o instalație metalică, sub presiune, cu flux continuu de materiale în fază gazoasă, utilizînd un reactor cu catalizator în pat fix (fig. 1). Formarea amestecului reactanților s-a realizat prin vaporizarea acetonitrilului. Produsul de reacție a fost condensat, iar excesul de hidrogen a

Tabela 2

CONSTANTELE DE ECHILIBRU ÎN FUNCȚIE DE PRESIUNE

Presiunea, kgf/cm²	Temperatura, °K			
	298	373	473	673
	Reacția (I) $\Delta n = -2$			
20	$2 \cdot 10^{14}$	$2{,}47 \cdot 10^{9}$	$2{,}1 \cdot 10^{5}$	6,26
50	$1{,}26 \cdot 10^{15}$	$1{,}55 \cdot 10^{10}$	$1{,}32 \cdot 10^{6}$	39,3
100	$5 \cdot 10^{5}$	$6{,}16 \cdot 10^{10}$	$5{,}25 \cdot 10^{6}$	156,0
	Reacția (II) $\Delta n = -4$			
20	$4{,}03 \cdot 10^{30}$	$1{,}92 \cdot 10^{20}$	$3{,}83 \cdot 10^{11}$	$8{,}39 \cdot 10$
50	$1{,}53 \cdot 10^{32}$	$7{,}58 \cdot 10^{21}$	$1{,}51 \cdot 10^{13}$	$3{,}31 \cdot 10^{3}$
100	$2{,}51 \cdot 10^{33}$	$1{,}2 \cdot 10^{23}$	$2{,}4 \cdot 10^{14}$	$5{,}24 \cdot 10^{4}$
	Reacția (III) $\Delta n = -6$			
20	$2{,}86 \cdot 10^{49}$	10^{33}	$1{,}64 \cdot 10^{19}$	$7{,}99 \cdot 10^{3}$
50	$7{,}08 \cdot 10^{51}$	$2{,}51 \cdot 10^{35}$	$4{,}07 \cdot 10^{21}$	$2{,}11 \cdot 10^{6}$
100	$4{,}46 \cdot 10^{53}$	$1{,}58 \cdot 10^{37}$	$2{,}57 \cdot 10^{23}$	$1{,}33 \cdot 10^{8}$
	Reacția (X) $\Delta n = -2$			
20	$1{,}06 \cdot 10^{54}$	$1{,}88 \cdot 10^{45}$	$5{,}31 \cdot 10^{37}$	$3{,}35 \cdot 10^{29}$
50	10^{56}	$1{,}78 \cdot 10^{47}$	$5{,}02 \cdot 10^{39}$	$3{,}16 \cdot 10^{31}$
100	$3{,}16 \cdot 10^{57}$	$5{,}61 \cdot 10^{48}$	$1{,}58 \cdot 10^{41}$	10^{33}
	Reacția (XII) $\Delta n = -2$			
20	$4{,}28 \cdot 10^{24}$	$4{,}75 \cdot 10^{17}$	$7{,}61 \cdot 10^{11}$	$2{,}83 \cdot 10^{5}$
50	$2{,}69 \cdot 10^{25}$	$2{,}98 \cdot 10^{18}$	$4{,}79 \cdot 10^{12}$	$1{,}78 \cdot 10^{6}$
100	$1{,}07 \cdot 10^{26}$	$1{,}19 \cdot 10^{19}$	$1{,}90 \cdot 10^{13}$	$7{,}08 \cdot 10^{6}$
	Reacția (XV) $\Delta n = -2$			
20	$7{,}62 \cdot 10^{26}$	$2{,}52 \cdot 10^{19}$	$1{,}12 \cdot 10^{13}$	$9 \cdot 10^{5}$
50	$4{,}78 \cdot 10^{27}$	$1{,}58 \cdot 10^{20}$	$7{,}08 \cdot 10^{13}$	$5{,}66 \cdot 10^{6}$
100	$1{,}90 \cdot 10^{28}$	$6{,}31 \cdot 10^{20}$	$2{,}82 \cdot 10^{14}$	$2{,}25 \cdot 10^{7}$
	Reacția (XVI) $\Delta n = -2$			
20	$1{,}91 \cdot 10^{29}$	$1{,}52 \cdot 10^{21}$	$2{,}41 \cdot 10^{14}$	$7{,}61 \cdot 10^{6}$
50	$1{,}20 \cdot 10^{30}$	$9{,}33 \cdot 10^{21}$	$1{,}51 \cdot 10^{15}$	$4{,}78 \cdot 10^{7}$
100	$4{,}78 \cdot 10^{30}$	$3{,}8 \cdot 10^{22}$	$6{,}03 \cdot 10^{15}$	$1{,}90 \cdot 10^{8}$
	Reacția (XVII) $\Delta n = -4$			
20	$1{,}6 \cdot 10^{56}$	$5{,}06 \cdot 10^{40}$	10^{28}	$8{,}39 \cdot 10^{12}$
50	$6{,}3 \cdot 10^{57}$	$2 \cdot 10^{42}$	$3{,}16 \cdot 10^{29}$	$3{,}47 \cdot 10^{14}$
100	10^{59}	$3{,}16 \cdot 10^{43}$	$6{,}3 \cdot 10^{30}$	$5{,}24 \cdot 10^{15}$
	Reacția (XVIII) $\Delta n = -2$			
20	$1{,}66 \cdot 10^{34}$	$1{,}32 \cdot 10^{24}$	$5{,}03 \cdot 10^{16}$	$3{,}2 \cdot 10^{8}$
50	$1{,}04 \cdot 10^{35}$	$8{,}32 \cdot 10^{24}$	$3{,}16 \cdot 10^{17}$	$1{,}99 \cdot 10^{9}$
100	$4{,}17 \cdot 10^{35}$	$3{,}31 \cdot 10^{25}$	$1{,}26 \cdot 10^{18}$	$7{,}93 \cdot 10^{9}$
	Reacția (XIX) $\Delta n = -2$			
20	$2{,}2 \cdot 10^{22}$	$4{,}48 \cdot 10^{15}$	$7{,}63 \cdot 10^{9}$	$3{,}56 \cdot 10^{3}$
50	$1{,}38 \cdot 10^{23}$	$2{,}82 \cdot 10^{16}$	$4{,}79 \cdot 10^{10}$	$2{,}24 \cdot 10^{4}$
100	$5{,}48 \cdot 10^{23}$	$1{,}12 \cdot 10^{17}$	$1{,}90 \cdot 10^{11}$	$8{,}91 \cdot 10^{4}$
	Reacția (XX) $\Delta n = -1$			
20	$1{,}59 \cdot 10^{34}$	$1{,}59 \cdot 10^{22}$	$5{,}5 \cdot 10^{13}$	$2{,}58 \cdot 10^{3}$
50	$3{,}98 \cdot 10^{34}$	$3{,}98 \cdot 10^{22}$	$1{,}38 \cdot 10^{14}$	$6{,}44 \cdot 10^{3}$
100	$7{,}94 \cdot 10^{34}$	$7{,}94 \cdot 10^{22}$	$2{,}76 \cdot 10^{14}$	$1{,}28 \cdot 10^{4}$
	Reacția (XXI) $\Delta n = -2$			
20	$2{,}41 \cdot 10^{41}$	$1{,}59 \cdot 10^{31}$	$4 \cdot 10^{22}$	$1{,}12 \cdot 10^{13}$
50	$1{,}51 \cdot 10^{42}$	10^{32}	$2{,}5 \cdot 10^{23}$	$7{,}08 \cdot 10^{13}$
100	$6{,}02 \cdot 10^{42}$	$3{,}98 \cdot 10^{32}$	10^{24}	$2{,}82 \cdot 10^{14}$

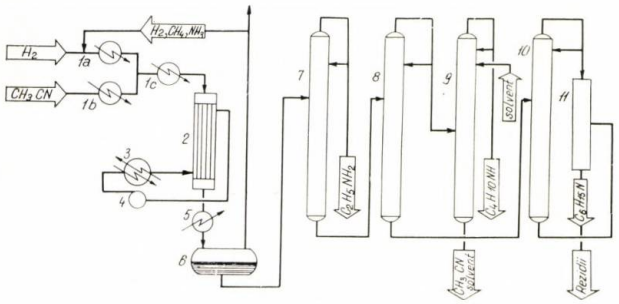


Fig. 1. Obținerea etilaminelor prin hidrogenarea catalitică a acetonitrilului:

1 — a, b, preîncălzitoare; *2* — reactor; *3* — schimbător de căldură; *4* — pompă; *5* — condensator; *6* — stocaj intermediar; *7* — coloană separare monoetilamină; *8* — coloană separare azeotrop dietilamină acetonitril; *9* — coloană concentrare azeotrop dietilamină-acetonitril; *10* — coloană separare azeotrop trietilamină — acetonitril; *11* — extractor.

fost recirculat. Produsul brut a fost prelucrat prin fracționare continuă. Reactorul a funcționat ca reactor integral, izoterm, cu aproximare bună. Catalizatorul sub formă de tablete s-a introdus în reactor în așa fel, încît să formeze un pat fix omogen.

Controlul temperaturii s-a efectuat cu termocupluri fier constantan, plasate în lungimea patului catalitic. Controlul compozițiilor s-a efectuat prin probe periodice, la intrare în reactor, la reciclu și la faza lichidă după condensare. Metoda de analiză a fost elaborată în institut [1], prin cromatografie în faza gazoasă și prezintă avantaje nete față de alte metode.

Obiectivul principal a fost urmărirea conversiei acetonitrilului, a selectivității (randamentul în monoetilamină) și a reacțiilor de hidrogenoliză în funcție de temperatură, presiune, raport de reactanți, viteză volumară, respectiv timp de contact. În afară de acestea, s-au avut în vedere problemele de coroziune, stabilitatea instalației, produsele secundare și deșeurile. Rezultatele experimentale sînt redate în figurile 2, 3 și 4.

Figura 2 arată influența temperaturii asupra conversiei și selectivității, la presiune, raport de reactanți și viteză volumară constante. Se observă o creștere puternică a conversiei acetonitrilului. De asemenea, randamentul în amine crește rămînînd, însă, mult sub valoarea conversiei, din cauza reacțiilor de hidrogenoliză. Proporția acetonitrilului transformat în hidrocarburi (practic metan) crește brusc la 87 grade centigrad, apoi se menține aproape constant la această valoare. Se pare că, în aceste condiții, procesul decurge în domeniul cinetic. Formarea hidrocarburii se datorește unor premise energetice, apoi interacțiunii produșilor primari cu catalizatorul și distribuției nefavorabile a timpilor de contact, aici fiind vorba de viteze volumare mici. Din punct de vedere energetic este favorizată ruperea legăturii C — C din nitril, avînd energia de legătură (144 kcal/mol) mai mică decît legătura C ≡ N (174 kcal/mol). După teoria lui Eyring [2], susținută cu fapte experimentale, dacă substituentul în compuși de tipul $R — X$ este — OH sau — NH_2, se rupe preferențial legătura C — C. Faptul că aminele bazice se desorb lent de pe suprafața catalizatorului favorizează hidrogenoliza. La rîndul său, presiunea favorizează și ea reacțiile ce decurg cu contracție de volum, printre care și cele secundare. Toți factorii

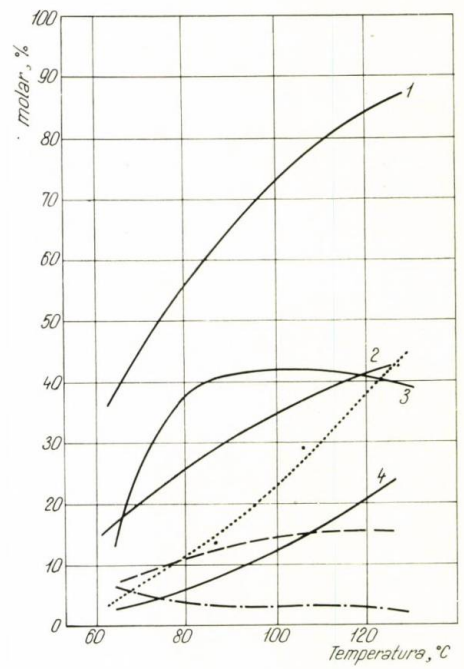


Fig. 2. Conversia și randamentul în funcție de temperatură. Catalizator $E_{20}H_1SNa_6R$; H_2: CH_3CN = 13,4—15 : 1 mol. Viteza volumară 2780—2840 h^{-1}:

1 — conversia CH_3CN; *2* — randament amine; *3* — pierdere (CH_4); *4* — randament MEA; · — — — randament DEA; · — · — · randament TEA; . . . MEA % grav. în produsul brut.

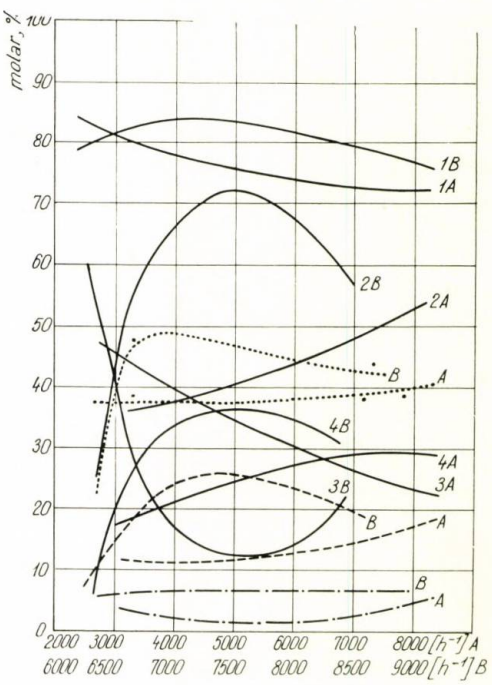


Fig. 3. Conversia și randamentul în funcție de viteza volumară. Catalizator $E_{20}H_1SNa_6R$; Temperatura 110—120°C; H_2 : CH_3CN = 12—14 : 1 (A) 16—17 : 1 (B):

1 — conversia; *2* — randament amine; *3* — pierderi (CH_4); *4* — randament MEA; · — — — randament DEA; — · — · — randament TEA; . . . procent MEA în produsul brut.

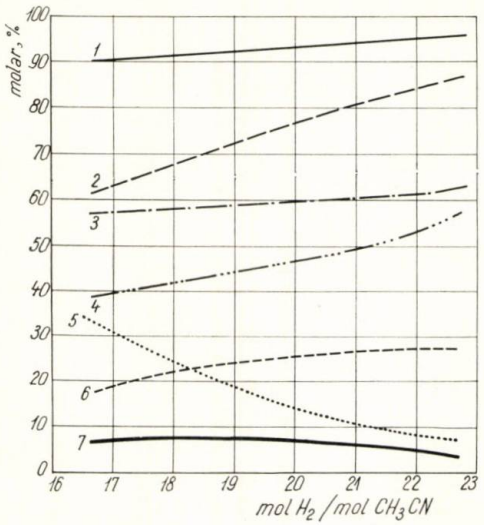


Fig. 4. Influența vitezei volumare și a raportului de reactanți. Temperatura 105—115°C; Viteza volumară 11 100—11 700h^{-1}. Catalizator $E_{20}H_1SNa_6R$:

1 — conversia, % molar; *2* — randament amine, % molar; *3* — MEA, % gr; *4* — randament MEA, % molar; *5* — pierderi CH_3CN, % *6* — DEA, % gr; *7* — TEA, % gr.

amintiți contribuie la evoluția sistemului, în sensul reacției de formare a hidrocarburii.

În figura 3 se arată dependența conversiei și a selectivității de viteza volumară în două domenii de raport de reactanți și la temperatură și presiune constante. Conversia acetonitrilului scade moderat cu creșterea vitezei volumare. Randamentul în amine crește monoton la un raport de reactanți de 12—14: 1 (H_2: CH_3CN molar) și trece prin maxim la raportul de 16—17: 1. Dependența strînsă între randamentul în amine și formarea metanului demonstrează că suferă reacția de hidrogenoliză, în special aminele formate și nu acetonitrilul.

Figura 4 arată influența raportului de reactanți asupra conversiei și a selectivității, la temperatură, presiune și viteză volumară constante. Se observă o creștere apreciabilă a conversiei și a randamentului cu creșterea raportului de reactanți, atingînd valorile de 95, respectiv 85% mol. Formarea metanului scade pînă la 8—10% mol, față de acetonitril.

În condițiile experimentale descrise, reactorul s-a putut controla termic fără dificultăți, nu apar probleme de coroziune. Catalizatorul s-a dovedit activ peste 1000 de ore.

Obținerea componentelor din produsul brut se realizează prin fracționare continuă. Monoetilamina rezultă cu o puritate minimă de 99,2% gr. Dietilamina și trietilamina se obțin primar ca azeotropi total miscibili cu acetonitrilul (92, respectiv 60% gravimetrice amină). Prin rectificarea concentratelor se poate asigura și pentru aceste componente minimum 99% puritate. Un avantaj îl constituie faptul că lipsește apa din procesul studiat, și cantitativ deșeurile sînt reduse.

Concluzii

1. Obținerea etilaminelor prin hidrogenarea acetonitrilului constituie un procedeu catalitic eterogen în fază gazoasă, cu flux continuu de materiale [3].

2. Studiul experimental arată posibilitatea realizării unor conversii ridicate ale acetonitrilului, conținutul de monoetilamină în produsul brut fiind preponderent.

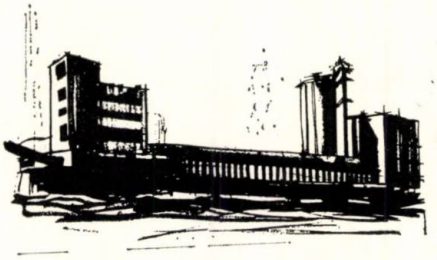
3. Calitatea produselor finite permite utilizarea lor în cele mai diverse scopuri.

4. Sub aspect economic, procesul este deosebit de economic.

5. Fluxul continuu oferă posibilități largi pentru automatizare și realizarea unor capacități mari de producție.

Bibliografie

1. Popovici, P. Analiza produșilor de sinteză a etilaminelor din acetonitril prin cromatografia gaz-lichid. Institutul „Chimigaz", 1968.
2. Collin, J. În: Bull. soc. roy. sci. Liége. **25**, p. 520—540, C.A. **51**, 17418 g.
3. * * * Dosar O.S.I.M. nr. 59115, 1969.



I. V. Nicolescu, V. Părăușanu, I. Hogea și Em. Angelescu

Studiul interacțiunilor dintre catalizatori și mediul de reacție în procesul de oxidare a *p*-xilenului în fază lichidă*

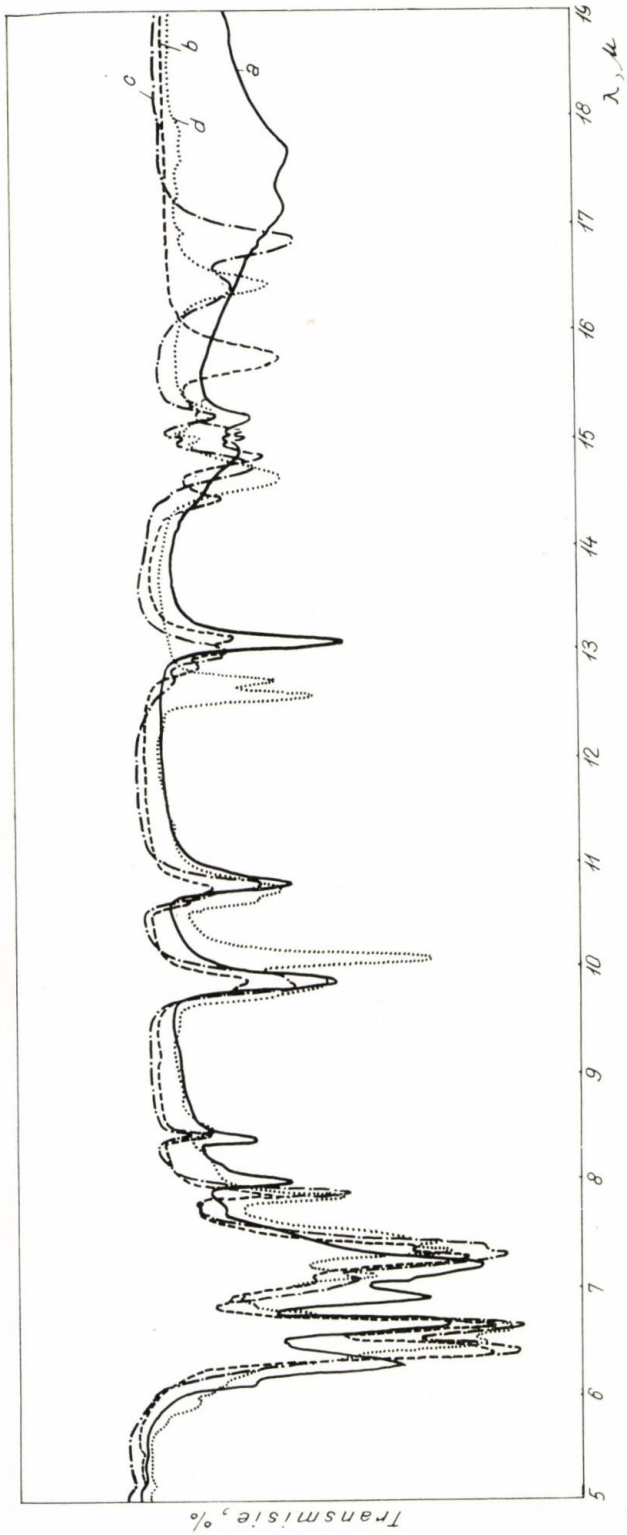


Fig. 1. Spectrele de absorbție în I.R.: *a* — acetilacetonatul de cobalt bivalent; *b* — acetilacetonatul de cobalt trivalent; *c* — acetilacetonatul de crom trivalent; *d* — acetilacetonatul de vanadiu trivalent.

În procesul de oxidare catalitică a *p*-xilenului se folosesc drept catalizatori săruri ale unor metale tranziționale cu diferite stări de valență: Co^{2+}, Co^{3+} Cr^{3+}, V^{3+} etc.

În scopul alegerii celui mai adecvat catalizator și al obținerii unor date pentru interpretarea mecanismului de reacție, s-a întreprins un studiu spectrofotometric în I.R. privind interacțiunea dintre catalizator și mediul de reacție, în speță *p*-xilenul.

Spectrele au fost obținute cu ajutorul unui spectrofotometru de tip „Leitz Wetzlar" cu rețea și dublu fascicul. Domeniul spectral în care s-au făcut investigațiile este cuprins între 5 și 19 μm.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Studiul spectrelor de absorbție ale acetilacetonaților de Co^{2+}, Co^{3+}, Cr^{3+} și V^{3+}

Probele de acetilacetonați metalici indicați s-au preparat prin măcinarea fină a Ac.Ac cu KBr și apoi s-au executat pastile cu concentrația de 0,2% în Ac.Ac. S-au înregistrat spectrele în transmisie cu o viteză de înregistrare de 0,24 min/μm, pentru a reda cît mai fidel detaliile (fig. 1).

Interpretarea spectrelor s-a făcut cu ajutorul datelor din literatură [1—5]. Frecvențele caracteristice obținute sînt în concordanță cu lucrările consultate.

Din examinarea spectrelor acetilacetonaților metalici studiați se constată că, deși absorb, în general, în aceleași domenii din spectru, există și unele particularități în funcție de natura metalului și de valența lui. Benzile de absorbție atribuite grupărilor carbonilice (—C=O) din acetilacetonații de cobalt bivalent, de cobalt trivalent, de crom trivalent și de vanadiu trivalent apar în ordinea respectivă la lungimile de undă de 6,228, 6,347, 6,3445 și 6,4389 μm. Banda de absorbție caracteristică grupei C=C apare pentru cei patru acetilacetonați în ordinea indicată la lungimile de undă de 6,6097, 6,5919, 6,5794 și 6,5599 μm. Se remarcă faptul că banda caracteristică grupării C=O apare, în aceste cazuri, la lungimi de undă mai mari de 6 μm, deplasare determinată de interacțiunea intramoleculară de

* Lucrare prezentată la Conferința republicană de chimie fizică — București, 1970.

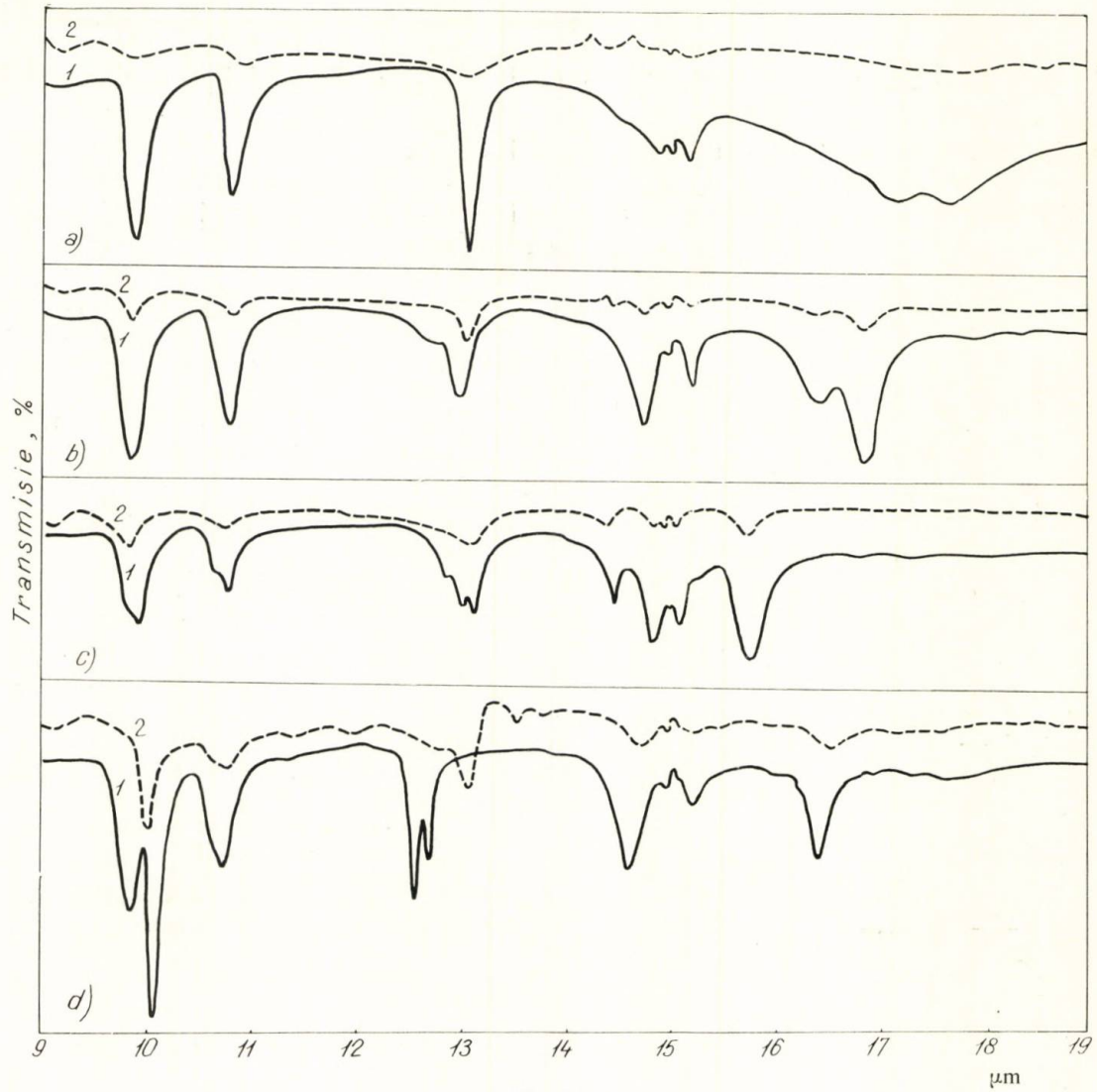


Fig. 2:

a. —— acetilacetonatul de cobalt bivalent în pastilă de KBr; ----- acetilacetonatul de cobalt bivalent în soluție de *p*-xilen;
b. —— acetilacetonatul de cobalt trivalent în pastilă de KBr; ----- acetilacetonatul de cobalt trivalent în soluție de *p*-xilen;
c. —— acetilacetonatul de crom trivalent în pastilă de KBr; ----- acetilacetonatul de crom trivalent în soluție de *p*-xilen;
d. —— acetilacetonatul de vanadiu trivalent în pastilă de KBr; ----- acetilacetonatul de vanadiu trivalent în soluție de *p*-xilen.

tipul —C=O... Me. Celelalte benzi din spectrul celor patru acetilacetonați, în ordinea indicată, au următoarele semnificații: benzile de la 6,8576, 7,0297, 7,0199 și 7,0521 μm sînt atribuite vibrațiilor de deformație a grupărilor CH_3; benzile de la 7,1517, 7,2401 și 7,24 μm sînt atribuite vibrațiilor de valență simetrice C—O; benzile de absorbție cuprinse între 9,7 și 11 μm sînt atribuite vibrațiilor de valență Me—O. Alături de banda de la aproximativ 9,8 μm apare și o bandă adițională pentru acetilacetonații metalelor trivalente. Benzile de absorbție cuprinse între 12,5 și 16,67 μm variază, în număr și poziție în raport cu metalul și cu valența metalului tranzițional și se consideră că sînt datorate unor cuplaje între vibrația de valență Me—O și unele tipuri de vibrații specifice altor grupări, ca: vibrația de întindere, —C—CH_3 etc.

Benzile de la lungimile de undă mai mari decît 16,67 μm aparțin frecvențelor de vibrație fundamentale ale legăturilor metal — oxigen.

În ipoteza că se vor produce interacții între metalul tranzițional din moleculele de catalizator și mediul de reacție, în acest domeniu se vor observa modificările în spectrul de absorbție.

Interacțiunea dintre Ac.Ac.CO^{2+}, Ac.Ac.CO^{3+}, Ac.AcCr^{3+} și Ac.AcV^{3+} și mediul de reacție

1. Interacțiunea catalizator-*p*-xilen la temperatura de 25°C.

Pentru studiul acestei interacțiuni s-au dizolvat acetilacetonații metalici în *p*-xilen în concentrații de 1% și s-au înregistrat apoi spectrele lor în domeniul spectral de la 5 la 19 μm, la temperatura de 25°C. Pentru studiul domeniului cuprins între 5 și 8 μm s-a folosit o cuvă cu grosimea stratului absorbant de 0,05 mm, iar pentru domeniul cuprins între 8 și 19 μm o cuvă cu grosimea stratului absorbant de 0,2 mm. În prima parte a intervalului s-a folosit o cuvă cu strat absorbant mai subțire, deoarece în

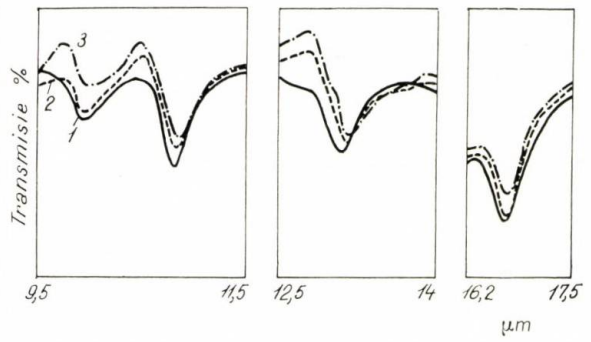


Fig. 3, a:

1 — acetilacetonatul de cobalt bivalent la 25°C; *2* — acetilacetonatul de cobalt bivalent la 50°C; *3* — acetilacetonatul de cobalt bivalent la 70°C.

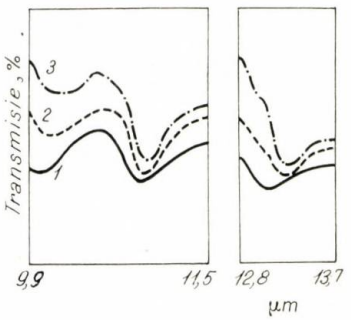


Fig. 3, b:

1 — acetilacetonatul de cobalt trivalent la 25°C; *2* — acetilacetonatul de cobalt trivalent la 50°C; *3* — acetilacetonatul de cobalt trivalent la 70°C.

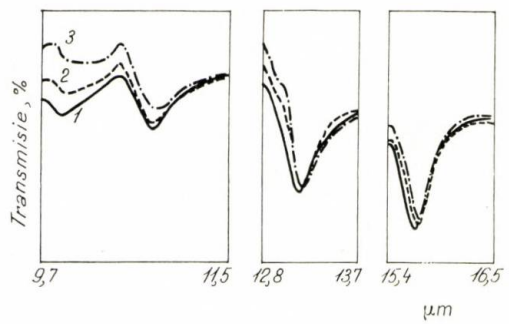


Fig. 3, c:

1 — acetilacetonatul de crom trivalent la 25°C; *2* — acetilacetonatul de crom trivalent la 50°C; *3* — acetilacetonatul de crom trivalent la 70°C.

acest domeniu *p*-xilenul prezintă o absorbție puternică, și o cuvă mai groasă ar anula parțial energia luminoasă.

Din studiul spectrelor celor patru acetilacetonați în pastile de KBr și apoi în *p*-xilen, se constată apariția unor modificări la trecerea din pastilă în soluție de *p*-xilen, ca: deplasarea unor maxime de absorbție spre lungimi de undă mari, dispariția unor maxime din spectru sau apariția altor benzi.

Spectrele celor patru acetilacetonați în soluția de *p*-xilen sînt prezentate în figura 2, comparativ cu spectrele lor în pastile de KBr. Se menționează că grosimea cuvei folosite în cazul soluției de *p*-xilen a fost de 0,2 mm.

Modificările cele mai evidente apar în domeniul spectral de la 12,5 la 16,67 μm, deci în regiunea în care apar benzile de absorbție ale unor cuplaje între vibrația de valență Me—O și alte tipuri de vibrație a grupărilor din moleculele Ac.Ac.Me, și în special la acetilacetonații metalelor trivalente. La acetilacetonatul de cobalt trivalent, grupul de trei maxime cuprins între 12,5 și 13,2 μm (12,8131, 12,9609 și 13,0752 μm) ce apare în pastilă, dispare la trecerea în soluție de *p*-xilen, apărînd un singur maxim la o lungime de undă mai mare, și anume la 13,11064 μm.

În cazul acetilacetonatului de crom trivalent, prin trecerea de la pastilă la soluție, dispar cele două maxime de la 12,663 și 12,9448 μm și apare un singur maxim la 13,0043 μm.

De asemenea, la acetilacetonatul de vanadiu trivalent dispar, în aceleași condiții, maximele de la 12,5155 și 12,663 μm și apare unul singur la 13,0293 μm.

În ceea ce privește acetilacetonatul de cobalt bivalent, nu se pune în evidență dispariția sau apariția de maxime de absorbție.

La acetilacetonații de cobalt trivalent și crom trivalent dispar benzile adiționale de la aproximativ 9,7 μm.

De asemenea, s-au observat, mai pregnant la acetilacetonatul de vanadiu, unele deplasări de maxime. Maximale de la 9,8034 și 10,0217 μm se deplasează spre lungimi de undă mai mici, și anume la 9,782 μm și, respectiv la 9,9889 μm, iar maximul de la 16,3883 μm se deplasează spre lungimi de undă mari, la 16,5064 μm.

Aceste deplasări pun în evidență modificarea unor energii de legătură la trecerea Ac.Ac.V^{3+} din stare solidă în soluție de *p*-xilen.

Influența temperaturii asupra interacțiunii dintre acetilacetonații metalici și *p*-xilen

Pentru a pune în evidență influența temperaturii asupra interacțiunii dintre acetilacetonații metalici și *p*-xilen, probele care au fost înregistrate la temperatură normală s-au înregistrat și la temperaturile de 50 și 70°C. În acest scop s-a folosit o cuvă termostatată cu grosimea stratului absorbant de 0,2 mm și observațiile s-au făcut asupra următorilor acetilacetonați: acetilacetonatul de cobalt bivalent și trivalent și acetilacetonatul de crom trivalent. Domeniile spectrale în care s-au produs schimbări sub influența temperaturii sînt prezentate în figura 3.

Așa cum se vede din figura 3, o parte dintre maximele de absorbție corespunzătoare unor cuplaje de tipul indicat anterior se deplasează spre lungimi de undă mai mari.

Pentru a scoate și mai clar în evidență aceste deplasări, în tabelele 1, 2 și 3 sînt prezentate lungimile

Tabela 1

LUNGIMILE DE UNDĂ ALE BENZILOR DE ABSORBȚIE ALE Ac. Ac. Co^{2+} CARE SE DEPLASEAZĂ SUB INFLUENȚA TEMPERATURII (μm)

Nr. crt.	Temperatura, °C		
	25	50	70
1	— 9,8575	—10,0075	—10,0875
2	—10,8274	—10,8657	—10,8907
3	—13,065	—13,1935	—13,2303

Tabela 2

LUNGIMILE DE UNDĂ ALE BENZILOR DE ABSORBȚIE ALE Ac.Ac. Co^{3+} CARE SE DEPLASEAZĂ SUB INFLUENȚA TEMPERATURII (μm)

Nr. crt.	Temperatura, °C		
	25	50	70
1	— 9,807	— 9,931	—10
2	—10,71892	—10,7546	—10,7707
3	—13,11064	—13,166	—13,180
4	—15,7327	—15,76	—15,7707

Tabela 3

LUNGIMILE DE UNDĂ ALE BENZILOR DE ABSORBȚIE ALE Ac.Ac. Cr^{3+} CARE SE DEPLASEAZĂ SUB INFLUENȚA TEMPERATURII (μm)

Nr. crt.	Temperatura, °C		
	25	50	70
1	— 9,7873	— 9,93	—10
2	—10,7567	—10,7931	—10,811
3	—13,006	—13,1106	—13,141

de undă la care apar diferite maxime la cele trei temperaturi, pentru cei trei acetilacetonați.

Deplasările spre lungimi de undă mai mari ale acestor benzi de absorbție indică slăbirea unor cuplaje existente în soluția de *p*-xilen sub influența temperaturii. De asemenea, lățirea maximului de absorbție

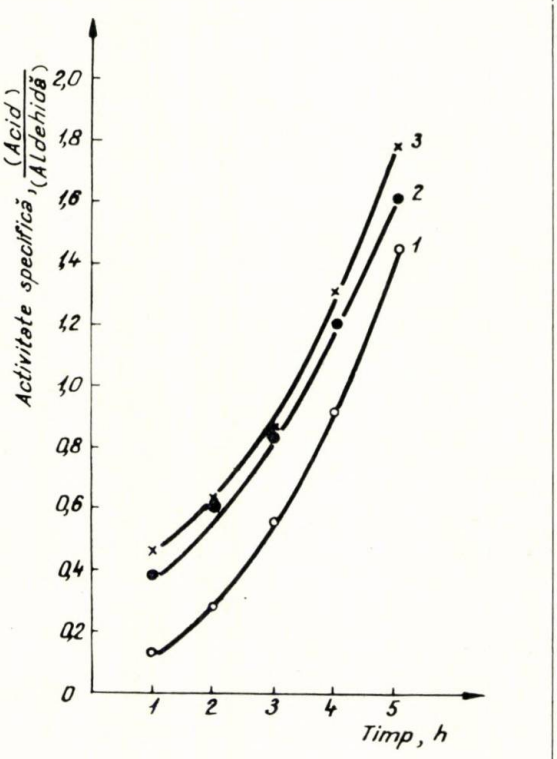


Fig. 4. Activitatea specifică a acetilacetonaților de Co^{2+}, Cr^{3+} și Co^{3+} în procesul de oxidare a *p*-xilenului: *1* — Ac.Ac.Co^{2+}; *2* — Ac.Ac.Cr^{3+}; *3* — Ac.Ac.Co^{3+}.

de la aproximativ 9,8 μm, specific celor trei acetilacetonați, indică diversificarea frecvenței de vibrație a grupei cromatofore căreia îi aparține acest maxim.

Din calcularea deplasărilor unor maxime pentru fiecare acetilacetonat sub influența temperaturii, se constată că deplasarea cea mai mică o suferă acetilacetonatul de cobalt trivalent, iar deplasarea cea mai mare acetilacetonatul de cobalt bivalent.

Tabela 4

DEPLASAREA MAXIMELOR DE ABSORBȚIE ÎN I.R. ALE Ac.Ac STUDIAT ÎN INTERVALUL DE TEMPERATURĂ: 25—50°C (μm)

Nr. crt.	Ac.Ac. Co^{3+} la 25—50°C	Ac.Ac. Cr^{3+} la 25—50°C	Ac.Ac Co^{2+} la 25—50°C
1	I	II	III
	0,1	0,1427	0,1506
2	I	II	III
	0,0357	0,0364	0,0383
3	I	II	III
	0,055	0,1046	0,1285

Tabela 5

DEPLASAREA MAXIMELOR DE ABSORBȚIE ÎN I.R. ALE Ac.Ac STUDIAȚI ÎN INTERVALUL DE TEMPERATURĂ: 25—70°C (μm)

Nr. crt.	Ac.Ac Co^{3+} la 25—70°C	A.c.Ac Cr^{3+} la 25—70°C	Ac.Ac Co^{2+} la 25—70°C
1	I	II	III
	0,193	0,2127	0,23
2	I	II	III
	0,0518	0,0543	0,0633
3	I	II	III
	0,06936	0,135	0,1653

Tabela 6

DEPLASAREA MAXIMELOR DE ABSORBȚIE ÎN I.R. ALE Ac.Ac STUDIAȚI ÎN INTERVALUL DE TEMPERATURĂ: 50—70°C

Nr. crt.	Ac.Ac. Co^{3+} la 50—70°C	Ac.Ac. Cr^{3+} la 50—70°C	Ac.Ac. Co^{2+} la 50—70°C
1	I	II	III
	0,069	0,073	0,08
2	I	II	III
	0,0161	0,0179	0,025
3	I	II	III
	0,014	0,0304	0,0368

Se observă că dimensiunile deplasărilor maximelor de absorbție în I.R. sub influența temperaturii formează următoarea serie: acetilacetonatul de cobalt trivalent, acetilacetonatul de crom trivalent și acetilacetonatul de cobalt bivalent.

În figura 4 sînt prezentate activitățile specifice ale catalizatorilor studiați în procesul de oxidare a *p*-xilenului. Se observă o concordanță satisfăcătoare între susceptibilitatea de a forma interacțiuni cu mediul de reacție, puse în evidență prin deplasarea maximelor de absorbție în I.R. sub acțiunea temperaturii, și activitatea catalitică a acestor catalizatori.

Activitatea specifică s-a determinat prin raportul acid *p*-toluic — aldehidă *p*-toluică, produs care are un rol principal în procesul de oxidare a *p*-xilenului, deoarece reacția de transformare a aldehidei *p*-toluice în acid paratoluic constituie stadiul determinant al vitezei de reacție a întregului proces [5].

Se observă că Ac.Ac de CO^{3+} și Cr^{3+} prezintă o activitate specifică superioară în raport cu Ac.Ac. CO^{2+}, căruia îi corespunde în interacțiunea cu *p*-xilenul deplasarea minimă a maximelor de absorbție în I.R.

Concluzii

Prin studiul spectrofotometric în I.R. al interacțiunii dintre catalizatori și mediul de reacție s-au pus în evidență unele modificări în spectrele de absorbție a acetilacetonaților la trecerea lor din stare solidă în soluție de *p*-xilen, care se accentuează cu creșterea temperaturii. Aceste modificări semnalează apariția unor molecule-ioni în stadiul inițial al reacției deo xidare, ca rezultat al interacțiunii dintre hidrocarbura respectivă și metalul tranzițional. Aceste molecule-ioni de tipul combinațiilor complexe cu transfer de sarcină pot fi considerate ca stare activă a catalizatorului.

Deplasarea spre lungimi de undă mai mari a benzilor ce aparțin unor cuplaje dintre vibrația de valență, Me—O și vibrațiile altor grupări din moleculele de acetilacetonați sub acțiunea temperaturii oferă posibilitatea formulării unor aprecieri referitoare la activitatea catalitică a acestor substanțe în procesele de oxidare a hidrocarburilor.

Bibliografie

1. Katheryn, F. Lawson, Spectrochimica Acta, **17**, 1961, p. 248—258.
2. * * * Comptes Rendus, Buletinul științific francez, **275**, nr. 25, 1963.
3. Bellamy, L. I. și Branch, R. F. În: Chem. Soc., 1954, p. 4 491.
4. * * * J. Neorganicescoi Himii **6**, nr. 15, 1962, p. 1 512.
5. Avram, M. și Mateescu, Gh. D. Spectroscopia în I. R., p. 438.
6. Nicolescu, I. V., Angelescu, Em., Părăușanu, V. Lucrările celui de-al 39-lea Congres de chimie industrială, București, **2**, 1970, p. 125—133.

✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

La Geneva, la 24 septembrie s-au încheiat lucrările celei de a 4-a sesiuni a Comitetului pentru industria chimică din cadrul Comisiei Economice pentru Europa a O.N.U.

Ordinea de zi a cuprins, printre altele, analiza anuală a industriei chimice (1970—1971), tendințe și perspective ale pieței produselor chimice, statistici; un colocviu asupra producției de olefine; utilizarea gazelor și a cărbunelui în industria chimică.

Participanții au apreciat că organizarea unui ciclu de studii sau colocvii asupra „Poluării aerului și a apei provocate de industria chimică" ar fi un mijloc eficace pentru dezbaterea acestor teme. De asemenea, s-a decis organizarea unor colocvii asupra coroziunii și realizării investițiilor în industria chimică.

E. Pincovschi

CARACTERIZAREA RELAȚIILOR CINETICE ALE PROCESULUI DE CONVERSIE A BIOXIDULUI DE SULF PE BAZA MODELELOR GENERALE ALE PROCESULUI CATALITIC

Una dintre etapele importante ale modelării matematice a proceselor catalitice o constituie relațiile care descriu viteza transformărilor chimice. Asemenea relații sînt folosite la stabilirea modelelor necesare în elaborarea de procese noi sau pentru perfecționarea unor procese existente.

În cazul procesului de conversie a bioxidului de sulf, există o diversitate de relații cinetice (tabela 1), fapt care îngreuiază considerabil alegerea în scopuri practice. Aceste relații au putut fi grupate în următoarele categorii:

1. Relații deduse pe baza teoriei adsorbției pe suprafețe neomogene.
2. Relații de tipul ecuațiilor Langmuir — Hinshelwood.
3. Relații (empirice) diverse.

Pentru a scoate în evidență apartenența relațiilor cinetice, propuse în literatură, la una dintre categoriile menționate s-au particularizat teoria Langmuir-Hinshelwood și teoria adsorbției pe suprafețe neomogene pentru procesul de conversie a bioxidului de sulf, plecînd de la schema generală a proceselor catalitice eterogene, caracterizată prin următoarea succesiune a stadiilor elementare [2, 15, 19]:

1. Difuziunea reactanților din masa de gaz spre suprafața catalizatorului, respectiv în porii acestuia.
2. Adsorbția reactanților pe suprafața activă a catalizatorului.
3. Reacția la suprafața catalizatorului.
4. Desorbția produselor de reacție.
5. Difuziunea produselor de pe suprafața catalizatorului în masa de gaz.

Întrucît relațiile cinetice propuse în literatură (tabela 1) au fost stabilite în condiții experimentale în care influența proceselor difuzionale a fost considerabil atenuată [2, 11, 12], etapele 1 și 5 nu au fost luate în considerație. Pentru stabilirea relațiilor teoretice generale au fost considerate, succesiv, ca determinante de viteză stadiile 2, 3 și 4.

Stabilirea relațiilor cinetice generale pe baza teoriei adsorbției pe suprafețe neomogene [2, 10]

Se consideră reacția globală:

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightleftarrows SO_3 \qquad (1)$$

Se analizează toate cazurile posibile, considerînd succesiv, drept etape determinante de viteză, adsorbția bioxidului de sulf, adsorbția oxigenului, desorbția trioxidului de sulf și reacția chimică la suprafața catalizatorului.

Pentru exemplificare se consideră cazul în care etapa determinantă de viteză este adsorbția bioxidului de sulf. Admițînd că procesul poate fi caracterizat cu ajutorul izotermei de adsorbție de tip Langmuir [19], rezultă *:

$$k'_{SO_2} p_{SO_2} (1 - \theta_{SO_2}) = k''_{SO_2} \theta_{SO_2} \qquad (2)$$

Din relația (2) rezultă:

$$\theta_{SO_2} = \frac{k'_{SO_2} p_{SO_2}}{k''_{SO_2} + k'_{SO_2} p_{SO_2}} \equiv \frac{K_{SO_2} p_{SO_2}}{1 + K_{SO_2} p_{SO_2}} \qquad (3)$$

În considerațiile ce urmează se pleacă de la premisa că suprafața catalizatorilor este neomogenă din punct de vedere energetic și că regiunile neomogene sînt uniform distribuite pe suprafață.

În acest caz, plecînd de la relația (3), se deduce expresia:

$$\theta_{SO_2} = \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{1 + K_{SO_2(1)} p_{SO_2}}{1 + K_{SO_2(2)} p_{SO_2}} \qquad (4)$$

în care:

$K_{SO_2(1)}$ și $K_{SO_2(2)}$ reprezintă coeficienții de adsorbție corespunzînd, respectiv, suprafețelor cu căldură de adsorbție maximă λ_1 și minimă λ_2;

ε — constantă ce caracterizează neomogenitatea suprafeței, egală cu $\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{RT}$:

Se consideră, în continuare, că regiunile suprafeței catalizatorului au un grad de acoperire mediu ($K_{SO_2(1)} \gg 1$ și $K_{SO_2(2)} \ll 1$). În acest caz, relația (4) devine:

$$\theta_{SO_2} = \frac{1}{\varepsilon} \ln K_{SO_2(1)} p_{SO_2} \qquad (5)$$

Admițînd că energia de activare a adsorbției scade cu creșterea căldurii de adsorbție cu o fracțiune constantă α, se pot obține următoarele expresii pentru vitezele de adsorbție și, respectiv, desorbție:

$$w_1 = k'_{SO_2} p_{SO_2} e^{-\alpha\varepsilon\theta_{SO_2}} \qquad (6)$$

$$w_2 = k''_{SO_2} p_{SO_2} e^{(1-\alpha)\varepsilon\theta_{SO_2}} \qquad (7)$$

Valoarea lui p_{SO_2} din relațiile (5), (6) și (7) se obține din expresia constantei de echilibru **:

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5}} \qquad (8)$$

* Se admite că bioxidul de sulf se adsoarbe pe un singur centru activ și că θ_{O_2} și $\theta_{SO_3} \ll 1$.

** Se admite că bioxidul de sulf se află în echilibru cu oxigenul și trioxidul de sulf.

Tabela 1

PRINCIPALELE RELAȚII CINETICE PENTRU CONVERSIA BIOXIDULUI DE SULF PROPUSE ÎN LITERATURĂ *

Nr. relației	Forma relației cinetice	Condiții de lucru	Indicația bibliografică
1	$w = k_1 \frac{p_{O_2} \cdot p_{SO_2}}{p_{SO_3}} - k_2 \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}}$	$t > 475°C$	[1]
2	$w = k_1 p_{O_2} \left(\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}} \right)^{0,8} \left(1 - \frac{1}{K_p^2} \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 p_{O_2}^2} \right)$	$t > 475°C$	[2]
3	$w = k_1 p_{O_2} \left(\frac{p_{SO_2} - p'_{SO_2}}{p_{SO_3}} \right)^{0,8}$	475—525°C	[2]
4	$w = k_1 \sqrt{\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}}} \left[p_{O_2} - \left(\frac{p_{SO_3}}{K_p p_{SO_2}} \right)^2 \right]$	437—554°C	[3]
5	$w = k_1 p_{O_2} \left(\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}} \right)^{0,8}$		[2]
6	$w = k_1 p_{O_2} \left(\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}} \right)^{0,4}$	$x = 37—79\%$	[7]
7	$w = \frac{k \left(p_{SO_2} \sqrt{p_{O_2}} - \frac{p_{SO_3}}{K_p} \right)}{1 + K_{SO_2} p_{SO_2} + \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}} + K_{SO_3} p_{SO_3} + K_{N_2} p_{N_2}}$		[8]
8	$w = \frac{k \left(p_{SO_2} \sqrt{p_{O_2}} - \frac{p_{SO_3}}{K_p} \right)}{\left(1 + K_{SO_2} p_{SO_2} + \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}} + K_{SO_3} p_{SO_3} \right)^2}$	450—550°C	[9]
9	$w = \frac{k \left(p_{SO_2} \sqrt{p_{O_2}} - \frac{p_{SO_3}}{K_p} \right)}{\left(1 + \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}} + K_{SO_2} p_{SO_2} + K_{SO_3} p_{SO_3} \right)^2}$	374—433°C 1—2,343 at.	[13]
10	$w = \frac{k \left(p_{SO_3} \sqrt{p_{O_2}} - \frac{p_{SO_3}}{K_p} \right)}{\left(1 + K_{SO_2} p_{O_2} + \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}} + K_{SO_3} p_{SO_3} + K_{N_2} p_{N_2} \right)^2}$	$t < 400°C$	[14]
11	$w = \frac{k \left[p_{O_2} - \left(\frac{p_{SO_3}}{K_p p_{SO_2}} \right)^2 \right]}{\left[1 + K_{SO_2} \left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} \right) \right]^2}$	$t < 450°C$	[6]
12	$w = \frac{k \left[p_{O_2} - \left(\frac{p_{SO_3}}{K_p p_{SO_2}} \right)^2 \right]}{\left[1 + K_{O_2} \frac{\sqrt{p_{O_2}}}{p_{SO_2}} \right]^2}$	$t > 500°C$	[6]
13	$w = k_1 \frac{1}{\sqrt{p_{SO_2}}} \left(p_{SO_2} p_{O_2} - \frac{p_{SO_3} \sqrt{p_{O_2}}}{K_p} \right)$	$x > 10\%$	[4]
14	$w = k p_{O_2} \left(\frac{\sqrt{K p_{O_2}}}{\sqrt{p_{SO_3}} + \sqrt{K p_{SO_3}}} \right)^2$	$t > 440°C$	[5]
15	$w = k_1 p_{O_2} \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_2} + A p_{SO_3}} \left[1 - \left(\frac{p_{OS_3}}{K_p p_{SO_2} \sqrt{p_{O_2}}} \right)^2 \right]$	485°C	[11]
16	$w = k p_{SO_2}{}^{0,32} p_{O_2}{}^{1,04}$	$t > 475°$	[17]
17	$w = k p_{SO_2}{}^{0,4} p_{O_2}{}^{0,8}$	360—450°C $x < 10\%$	[18]

* Ne referim numai la relațiile cinetice stabilite pe catalizatori de vanadiu, singurii folosiți astăzi în reactoarele industriale.

Introducînd valorile lui θ_{SO_3} din (5) şi p_{SO_2} din (8) în relaţiile (6) rezultă:

$$w_1 = k'_{SO_2} p_{SO_2} e^{-\alpha \ln \frac{K_{SO_2} p_{SO_3}}{K_p \cdot p_{O_2}^{0,5}}} \quad (9)$$

sau:

$$w_1 = k'_{SO_2} \left(\frac{K_{SO_2}}{K_p} \right)^{-\alpha} p_{SO_2} \frac{p_{O_2}^{0,5\alpha}}{p_{SO_3}^{\alpha}} \quad (10)$$

Determinînd în mod analog viteza reacţiei inverse se obţine:

$$w_2 = k''_{SO_2} \left(\frac{K_{SO_2}}{K_p} \right)^{(1-\alpha)} \frac{p_{SO_3}^{(1-\alpha)}}{p_{O_2}^{05(1-\alpha)}} \quad (11)$$

Viteza globală a procesului este:

$$w = w_1 - w_2 \quad (12)$$

Introducînd expresiile (10) şi (11) în (12) şi ţinînd cont de faptul că K_{SO_2} şi K_p sînt funcţii numai de temperatură, rezultă:

$$w = k_1 p_{SO_2} \frac{p_{O_2}^{0,5\alpha}}{p_{SO_3}^{\alpha}} - k_2 \frac{p_{SO_3}^{(1-\alpha)}}{p_{O_2}^{0,5(1-\alpha)}} \quad (13)$$

în care k_1 şi k_2 sînt, respectiv, constantele de viteză ale reacţiei directe şi inverse.

În mod analog au fost deduse relaţiile cinetice pentru cazurile cînd determinanta de viteză este adsorbţia oxigenului, respectiv desorbţia trioxidului de sulf (tabela 2).

Stabilirea relaţiilor cinetice generale pe baza mecanismului de tip Langmuir — Hinshelwood

Mecanismul Langmuir-Hinshelwood pleacă de la premisa că viteza reacţiei directe este determinată de prezenţa concomitentă, în stare adsorbită, a moleculelor reactanţilor iniţiali (în cazul considerat SO_2 şi O_2). Aplicînd procedeul propus în [15] pentru stabilirea relaţiilor cinetice generale de acest tip, au fost deduse relaţiile din tabela 3.

Tabela 2

RELAŢII CINETICE STABILITE PE BAZA TEORIEI ADSORBŢIE PE SUPRAFEŢE NEOMOGENE

Etapa determinantă de viteză		Forma generală a relaţiei cinetice
Adsorbţia oxigenului	(I)	$w = k_1 p_{O_2} \left(\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}} \right)^{2\alpha} - k_2 \left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} \right)^{2(1-\alpha)}$
Adsorbţia bioxidului de sulf	(II)	$w = k_1 p_{SO_2} \frac{p_{O_2}^{0,5\alpha}}{p_{SO_3}^{\alpha}} - k_2 \frac{p_{SO_3}^{(1-\alpha)}}{p_{O_2}^{0,5(1-\alpha)}}$
Desorbţia trioxidului de sulf [2]	(III)	$w = k_1 p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5(1-\alpha)} - k_2 p_{SO_3} p_{O_2}^{-0,5\alpha}$

Metode empirice. Pentru stabilirea relaţiilor cinetice, mulţi cercetători preferă folosirea metodelor empirice. Evident, în acest caz nu mai este necesară cunoaşterea mecanismului intim al procesului, rezultatele depinzînd, în special, de abilitatea organizării experimentelor (inclusiv alegerea aparaturii) şi de precizia determinărilor.

Metoda propusă de B o r e s k o v [2] porneşte de la ecuaţia cinetică generală:

$$\frac{dp_{SO_3}}{d\tau} = k_1 p_{SO_2}^n p_{O_2}^m p_{SO_3}^l - k_2 p_{SO_2}^{n'} p_{O_2}^{m'} p_{SO_3}^{l'} \quad (14)$$

Exprimînd presiunile parţiale ale reactanţilor în funcţie de concentraţiile lor iniţiale şi de gradul de conversie, se obţine:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 a^{n+l-1} (1-x)^n (b - 0{,}5ax)^m x^l - k_2 a^{n'+l'-1} (1-x)^{n'} \cdot (b - 0{,}5\, ax)^m x^{l'} \quad (15)$$

În continuare este necesară reprezentarea diagramelor experimentale $x = f(\tau)_{b=ct}$ pentru diferite valori ale lui a, şi $x = f(\tau)_{a=ct}$ pentru diferite valori ale lui b, cu ajutorul

Tabela 3

RELAŢII CINETICE STABILITE PE BAZA MECANISMULUI LANGMUIR — HINSHELWOOD

Etapa determinantă de viteză	Forma relaţiei cinetice
Adsorbţia oxigenului	$w = \frac{k'_{O_2} \left(p_{O_2}^{1/2} - \frac{1}{K_p} \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} \right)}{1 + K_{SO_2} p_{SO_2} + K_{SO_3} p_{SO_3} + \frac{K_{O_2}}{K_p} \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}}} = \frac{k'_{O_2} \left(p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - \frac{p_{SO_3}}{K_p} \right)}{1 + K_{SO_2} p_{SO_2} + K_{SO_3} p_{SO_3} + K_{O_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$
Adsorbţia bioxidului de sulf	$w = \frac{k'_{SO_2} \left(p_{SO_2} - \frac{1}{K_p} \frac{p_{SO_3}}{p_{O_2}^{1/2}} \right)}{1 + K_{O_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} + K_{SO_3} p_{SO_3} + \frac{K_{SO_2}}{K_p} \cdot \frac{p_{SO_3}}{p_{O_2}^{1/2}}} = \frac{k'_{SO_2} \left(p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - \frac{p_{SO_3}}{K_p} \right)}{1 + K_{O_2} p_{O_2}^{1/2} + K_{SO_3} p_{SO_3} + K_{SO_2} p_{SO_2}}$
Desorbţia trioxidului de sulf	$w = \frac{k''_{SO_3} \left(p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - \frac{p_{SO_3}}{K_p} \right)}{1 + K_{SO_2} \cdot p_{SO_2} + K_{O_2}^{1/2} p_{O_2}^{1/2} + K_{SO_3} p_{SO_3} + K_{SO_3} K_p \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$
Reacţia chimică la suprafaţa catalizatorului	$w = \frac{k' K_{SO_2} K_{O_2} \left(p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - \frac{p_{SO_2}}{K_p} \right)}{\left(1 + K_{SO_2} \cdot p_{SO_2} + K_{O_2}^{1/2} p_{O_2}^{1/2} + K_{SO_3} \cdot p_{SO_3} \right)^2} = \frac{k_1 \left(p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} - \frac{p_{SO_3}}{K_p} \right)}{\left(1 + K_{SO_2} \cdot p_{SO_2} + K_{O_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2} + K_{SO_3} \cdot p_{SO_3} \right)^2}$

cărora se pot determina $\frac{dx}{d\tau}$ (prin derivare grafică) și valorile exponenților, n, m etc.

Caracterizarea relațiilor cinetice. Oportunitatea folosirii, în scopuri practice, a diverselor relații cinetice propuse în literatură poate fi, în anumite cazuri, apreciată cu ajutorul relațiilor teoretice generale discutate. În acest sens este necesară punerea în evidență a eventualelor corelații dintre relațiile cinetice propuse de diverși autori și relațiile teoretice generale.

În unele cazuri această corelație este evidentă. Astfel, relația (7) (tabela 1) propusă de H o u g e n și W a t s o n [8] este, de fapt, o relație Langmuir — Hinshelwood, dedusă în ipoteza că determinanta de viteză este adsorbția oxigenului (sau a bioxidului de sulf) (tabela 3). Relațiile (8), (9) și (10) sînt identice și reprezintă, de asemenea, o relație de tip Langmuir — Hinshelwood, stabilită pentru cazul cînd determinanta de viteză este reacția chimică la suprafața catalizatorului.

Folosirea în scopuri practice a relațiilor cinetice menționate nu este recomandabilă*, întrucît acestea conțin o serie de constante ce trebuie determinate experimental și care sînt funcții de temperatură și de presiunile parțiale ale reactanților, valabilitatea lor fiind limitată, în general, la domenii înguste de temperaturi și concentrații [11—14].

Astfel, D a v i d s o n și T h o d o s [14] își limitează determinările la temperaturi apropiate de 400°C, iar G o l d m a n și colaboratorii [13] la temperaturi sub 433°C. Deși condițiile de lucru sînt foarte apropiate, rezultatele experimentale ale cercetătorilor menționați diferă sensibil, așa cum reiese din următoarele date:

*Davidson și Thodos***		*Goldman și colaboratorii*	
$K_{SO_2} = e^{\frac{50400}{RT} - \frac{39{,}42}{\sqrt{p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2}/r}}}$	(*a*)	$\ln K_{SO_2} = \frac{19.184}{RT} - \frac{20{,}58}{p_{SO_2}}$	(*a'*)
$\sqrt{K_{O_2}} = e^{\frac{57750}{RT} - \frac{46{,}6}{\sqrt{p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2}/r}}}$	(*b*)	$\ln K_{O_2} = \frac{28768}{RT} - \frac{27{,}82}{p_{SO_2}}$	(*b'*)
$K_{SO_3} = e^{-\frac{44400}{RT} + \frac{44.13}{\sqrt{p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2}/r}}}$	(*c*)	$\ln K_{SO_3} = \frac{43493}{RT} - \frac{54{,}82}{p_{SO_2}}$	(*c'*)
$K_{N_2} = e^{-\frac{36.350}{RT} + \frac{29{,}773}{\sqrt{p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2}/r}}}$	(*d*)		

Din analiza relațiilor (7), (8), (9) și (10) reiese, de asemenea, că autorii au acceptat apriori mecanisme de reacție diferite: adsorbția oxigenului (sau bioxidului de sulf) ca determinantă de viteză [8] și, respectiv, reacția chimică [9, 13, 14].

În continuare vor fi analizate relațiile (1), (2), (4), (5) și (6). După cum se va arăta în cele ce urmează, aceste relații sînt identice cu relația teoretică stabilită pe baza teoriei adsorbției pe suprafețe neomogene, pentru cazurile în care se consideră determinantă de viteză adsorbția oxigenului (tabela 2). Într-adevăr, relația (1) rezultă din relația teoretică (I) pentru $\alpha = 1$. Relația (2), propusă de B o r e s k o v, se obține pentru $\alpha = 0{,}4$, iar relația (4), propusă de E k l u n d pentru $\alpha = 0{,}25$. Acest lucru reiese mai clar scriind relațiile (2) și (4) sub forma echivalentă:

$$w = k_1 p_{O_2} \left(\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}}\right)^{0,8} - k_2 \left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}}\right)^{1,2} \qquad (2')$$

$$w = k_1 p_{O_2} \left(\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}}\right)^{0,5} - k_2 \left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}}\right)^{1,5} \qquad (4')$$

În sfîrșit, relațiile (5) și (6) rezultă din relația teoretică (I) (în care se neglijează viteza reacției inverse) pentru $\alpha = 0{,}4$ și, respectiv, $\alpha = 0{,}2$.

După cum reiese din literatură [1, 2, 3, 7], relațiile (1), (2), (4), (5) și (6) au fost stabilite pe cale empirică*. De aceea apare surprinzătoare concordanța perfectă a acestora cu relația teoretică (I), dacă se ține seamă, pe de o parte, de inerența erorilor experimentale și de varietatea condițiilor de lucru, iar pe de altă parte de faptul că la stabilirea relației teoretice (I) a fost folosită (așa cum s-a arătat detaliat mai înainte) o serie de ipoteze simplificatoare.

Admițînd veridicitatea identității dintre relațiile teoretice și relațiile empirice menționate se poate afirma că relațiile cinetice de acest tip reflectă procesul real de conversie a bioxidului de sulf pe catalizatorii de vanadiu, întrucît au fost deduse, independent, pe două căi diferite (teoretic și experimental). Așa s-ar putea explica de ce ecuațiile cinetice stabilite de Boreskov și Eklund sînt folosite preferențial în practica proiectării și optimizării [23—25].

Dacă se compară între ele relațiile (1), (2), (4), respectiv (5) și (6), se constată că exponenții din aceste relații variază sensibil. Suma exponenților vitezelor de reacție, directă și inversă, reprezentînd ordinul de reacție. este, însă, întotdeauna egală cu doi**.

Folosirea relațiilor de acest tip în modelarea matematică a proceselor este legată totuși de anumite inconveniente. În lucrările mai recente ale lui B o r e s k o v și colaboratorilor săi [11, 12] se arată că relația cinetică (2) nu poate fi aplicată în cazul gradelor de conversie mici și mijlocii (sub 60%) ***. În consecință, B o r e s k o v și colaboratorii propun relația (15) din tabela 1, care, după afirmațiile autorilor [11, 12], poate fi folosită pentru calculul tuturor straturilor de catalizator, în condiții industriale, cu excepția unei părți din primul strat ****.

---

* Dependența (inexplicabilă) a constantelor K_{SO_2}, K_{O_2}, K_{SO_3}, de presiunile parțiale ale reactanților (relațiile *a*, *b*. . . *a'*, *b'*. . .) modifică însăși forma ecuațiilor cinetice propuse de autorii respectivi (relațiile 9 și 10).

** r — din relațiile lui Davidson reprezintă viteza de reacție.

* Astfel B o r e s k o v [2] a folosit, pentru stabilirea relațiilor cinetice (2) și (5) ecuațiile generale (15) în care exponenții n, m, l, n', m', l' au fost determinați experimental.

** $1 + 1 = 2$ în cazul relației (1); $0{,}8 + 1{,}2 = 2$, relația (2); $0{,}5 + 1{,}5 = 2$, relația (4).

*** Cu scăderea concentrației SO_3 (grade de conversie mici) viteza de reacție (relațiile (1), (2), (5), (6) (7)), tinde către infinit.

**** Relația (15) a fost verificată pe catalizatori BAV de 0,5—1 mm. Sub 440°C s-au obținut valori ale energiei de activare de 70 kcal/mol, între 440 și 560°C de circa 20 kcal/mol. Peste 560°C, viteza de reacție practic nu depinde de temperatură [12].

Prin reprezentarea grafică a relațiilor de tipul (I) în coordonate lg $w = f(T)$, se poate constata că acestea nu permit determinarea riguroasă a temperaturilor optime (cel puțin în domeniul normal de lucru al catalizatorilor industriali). De aceea s-a propus folosirea unor ecuații simplificate, cum este ecuația (3) (tabela 1).

Exprimînd în relația (3), presiunile parțiale ale reactanților în funcție de gradul de conversie și de concentrațiile inițiale ale acestora, se obține cunoscuta relație simplificată a lui Boreskov [2]:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k}{a}(b - 0{,}5\,ax)\left(\frac{x_e - x}{x}\right)^{0,8} \qquad (16)$$

folosită adesea la proiectarea reactoarelor. Această relație dă, însă, erori mari la temperaturi și grade de conversie ridicate [2].

În ceea ce privește relațiile cinetice (11), (14), (16), (17) (tabela 1), acestea nu se încadrează în nici una din relațiile teoretice deduse mai înainte (tabelele 2 și 3). Dată fiind diversitatea structurilor acestor relații, este greu să se găsească criterii unitare pentru aprecierea lor comparativă din punctul de vedere al aplicabilității practice.

Faptul că aceste relații nu corespund nici unuia dintre mecanismele discutate nu înseamnă nicidecum că, în principiu, relațiile pur empirice nu pot da rezultate satisfăcătoare în elaborarea modelelor matematice ale procesului de conversie. Astfel, Weller [20] arată că forma exponențială a ecuațiilor cinetice este mult mai simplă și mai eficientă decît relația Hougen-Watson [relația (7), tabela 1], care necesită determinarea a patru constante. În aceeași ordine de idei, Stelling și Krusenstierna [21] afirmă că din punctul de vedere al practicii inginerești este suficientă stabilirea unei ecuații (empirice n.p.) a vitezei de reacție, care să servească la calculul reactorului chimic în intervalul de temperaturi și presiuni dat.

Determinarea mecanismului intim al procesului este adesea foarte complicată și necesită o precizie mare a determinărilor.

Concluzii

1. Din analiza formei principalelor ecuații cinetice propuse în literatură, reiese că multe din relațiile stabilite experimental concordă cu ecuațiile deduse pe baza teoriei adsorbției pe suprafețe neomogene, în ipoteza că determinanta de viteză este adsorbția oxigenului la suprafața catalizatorului. Un alt grup de relații corespunde ecuațiilor de tip Langmuir — Hinshelwood, deduse în ipoteza că determinanta de viteză este reacția superficială pe suprafețe omogene.

O ultimă categorie de relații cinetice nu concordă cu niciunul din modelele teoretice analizate. Existența acestora din urmă ridică probleme privind valabilitatea modelelor discutate. Pentru elucidarea problemei este necesară analiza exhaustivă a datelor experimentale originale, din punctul de vedere al concordanței acestora cu fiecare din ecuațiile analizate.

Diversitatea mare a relațiilor cinetice se datorește, în mare măsură, diversității condițiilor experimentale, fapt semnalat de Pismen și Ioffe [22], care arată că forma ecuațiilor cinetice poate fi diferită în diverse domenii de lucru. De aceea, la stabilirea relațiilor cinetice este important a se explora un interval larg de temperaturi și compoziții ale amestecului de reacție.

Notații

k'_{SO_2}, k'_{O_2}, k'_{SO_3}	— constanta vitezei de adsorbție, respectiv a bioxidului de sulf, oxigenului și trioxidului de sulf.
k''_{SO_2}, k''_{O_2}, k''_{SO_3}	— constanta vitezei de desorbție, respectiv a bioxidului de sulf, oxigenului și trioxidului de sulf.
k	— constanta de viteză.
k_1	— constanta de viteză a reacției directe.
k_2	— constanta de viteză a reacției inverse.
K_p	— constanta de echilibru.
K_{SO_2}, K_{O_2}, K_{SO_3}, K_{N_2}	— constanta de echilibru al procesului de adsorbție-desorbție, respectiv a bioxidului de sulf, oxigenului, trioxidului de sulf și azotului.
p_{SO_2}, p_{O_2}, p_{SO_3}	— presiunea parțială la echilibru, respectiv a bioxidului de sulf, oxigenului și trioxidului de sulf.
P	— presiunea totală
x	— gradul de conversie a bioxidului de sulf
x_e	— gradul de conversie, la echilibru, a bioxidului de sulf.
a	— concentrația inițială a bioxidului de sulf.
b	— concentrația inițială a oxigenului
τ	— timpul
w_1	— viteza reacției directe a procesului de conversie a bioxidului de sulf
w_2	— viteza reacției inverse a procesului de conversie
θ_{SO_2}, θ_{O_2}, θ_{SO_3}	— gradul de ocupare a suprafeței catalizatorului, respectiv de către bioxidul de sulf, oxigen și trioxidul de sulf.

Bibliografie

1. Kricevskaia, E. L. În: J. Fiz. Him. **21**, 1947, p. 287.
2. Boreskov, G. K. Kataliz v proizvodstve sernoi kislotî, Goshimizdat 1954.
3. Eklund, R. B. The Rate of Oxidation of Sulphur Dioxide with a comercial Vanadium, Catalyst, Almqiet and Wikeel Stockholm, 1956.
4. Chalderbank, P. H. În: Chem. Eng. Progr. **49**, 1953, p. 585.
5. Mars, P., și Maessen, J. G. H. Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd, Amsterdam, **1**, 1964, p. 266.
6. Kubota, H, Ishizawa, M., și Shindo, M. În: Ryusan **12**, 1959, p. 243.
7. Rzaev, P. B., Roiter, V. A. și Corneiciuk, G. P. În: Ucr. Him. J. **26**, 1960, p. 161.
8. Hougen, O. A. și Watson, K. W. În: Ind. Eng. Chem. **35**, 1943, p. 529.
9. Hara, H., Adachi, A., Kurata, N. În: Kogyo Kagaku Zasshi, **63**, 1960, p. 56.
10. Pincovschi, E. Tehnologia acidului sulfuric și a compușilor intermediari, Ed. tehnică, București, 1967.
11. Boreskov, G. K., Bueanov, R. A. și Ivanov, A. A. În: Kinetika i Kataliz **8**, 1967, p. 153.
12. Ivanov, A. A. și Boreskov, G. K. ș.a. În: Kinetika i Kataliz, **9**, 1968, p. 560.
13. Goldman, M., Canjar, L. N., și Beckmann, R. B. În: J. Appl. Chem. **7**, 1957, p. 274.
14. Davidson, B., și. Thodos, G. În: A. I. Ch. E. J. **10**, 1964, p. 568.
15. Thomas, J. M., și Thomas, W. J. Introduction to the principles of heterogeneous catalysis, Academic Press, London-New York, 1967.
16. Reiji Mezaki și Kittrell, J. R. În: A. I. Ch. E. J., **13**, 1967, p. 176.
17. Zakharewski, M. L. În: Man Chen. Chang., Chem. Abstr. **53**, 1959, 13755d.
18. Calderbank, P. H. În: J. Appl. Chem. **2**, 1952, p. 482.
19. Ioffe, I. I. Pismen, L. M. Injenernaia himia gheteroghengo kataliza, Izd. him. Moskva, 1965.
20. Weller, S. W. În: Ch. E. J. **2**, 1956, p. 59.
21. Stelling, O. și Krusenstierna, O. În: Acta Chemica Scandinavica **12**, 1958, p. 1 095.
22. Pismen, L. M. și Ioffe, I. I. În: Kinetika i Kataliz, **3**, 1962 p. 493.
23. Beskov, V. S., Liberzon, L. M., și Slinko, M. G. În: Him. Prom. nr. 9, 1964, p. 678.
24. Beskov, V. S., Bujdan, I. M. și Slinko, M. G. În: Him Prom. nr. 10, 1963, p. 721.
25. Slinko, M. G., și Beskov, V. S. În: Him. Prom. nr. 12, 1961, p. 826.

D. Turtoi și Irina Ionescu

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR DE SCHIMB ANIONIC ALE AZOTATULUI BAZIC DE BISMUT

Azotatul bazic de bismut se fabrică industrial și se comercializează sub numele de bismut subnitric.

Produsul studiat este utilizat ca substanță medicamentoasă pentru combaterea hiperacidității stomacale și drept pansament gastric [1, 2].

Se știe că, în general, combinațiile bismutului introduse în mediul intern al organismului, de exemplu prin injecție, sînt foarte toxice. La mamifere mici (cîini), doza mortală este de 6 mg/kg corp. În tubul digestiv, combinațiile bismutului de uz farmaceutic sînt absolut inofensive, chiar în cantități mari, deoarece, din cauza insolubilității lor, ele nu se resorb [3]. Astfel se explică folosirea curentă a azotatului și carbonatului bazic de bismut ca dezinfectanți intestinali [4].

Bismutul coloidal și unii compuși ai bismutului, cum ar fi sarea bazică a acidului galic (denumită dermatol), salicilatul bazic de bismut, tribromofenolatul de bismut, iodobismutatul de chinină ș.a., servesc ca preparate farmaceutice [5].

Azotatul bazic de bismut se obține prin hidroliză, pornind de la soluții de azotat [6].

Hidroliza azotatului de bismut din soluții de acid azotic se poate realiza prin diluare cu apă distilată, prin tratare cu soluții de carbonat de sodiu, bicarbonat de sodiu, hidroxid de sodiu sau hidroxid de amoniu. Hidroliza practic are loc la un $pH \leqslant 2$. Reacția de hidroliză este următoarea:

$$5\,Bi(NO_3)_3 + 10HOH \rightleftarrows [Bi(OH)_2NO_3]_4 \cdot BiO(OH) + 11\,HNO_3 \quad (1)$$

Azotatul bazic de bismut de calitate p.a. și pentru uz farmaceutic obținut industrial se prezintă ca o pulbere amorfă, fină și albă.

Prin acțiunea apei asupra azotatului de bismut $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ în funcție de pH și de temperatura de hidroliză rezultă săruri bazice insolubile cu o compoziție variabilă [4]:

$$Bi(NO_3)_3 + HOH \rightleftarrows Bi(NO_3)_2 \cdot OH + HNO_3 \quad (2)$$

$$Bi(NO_3)_3 + 2HOH \rightleftarrows BiNO_3(OH)_2 + 2HNO_3 \quad (3)$$

$$Bi(NO_3)_3 + HOH \rightleftarrows BiONO_3 \cdot 2HNO_3 \quad (4)$$

$$2Bi(NO_3)_3 + 3HOH \rightleftarrows BiONO_3 \cdot BiOOH + 5HNO_3 \quad (5)$$

Indiferent de compoziție, toate aceste săruri sînt insolubile și prezintă proprietăți de schimb anionic.

Pînă în prezent, în literatură nu există date sigure asupra posibilităților de obținere a unui anumit produs cu compoziție determinată.

Asupra compoziției acestor săruri bazice există date contradictorii; astfel, după unii autori, formula azotatului bazic deismut ar fi $BiONO_3 \cdot$ $bBiOOH$.

În realitate, structura cristalină și compoziția chimică depind foarte mult de condițiile de obținere și de purificare a produselor obținute. Toate aceste săruri bazice se prezintă sub forma unor pulberi fine, amorfe sau microcristaline, cu suprafață specifică mare și care, pe lîngă reacții de schimb ionic, au și proprietăți adsorbante. Adsorbția ridicată a creat dificultăți în stabilirea compoziției lor chimice.

Stabilitatea termică a compușilor de bismut hidratați este diferită, în funcție de sarea respectivă (7). În cazul hidroxidului de bismut, de exemplu, stabilitatea termică decurge după următoarele reacții:

$$2\,Bi(OH)_3 \xrightarrow[-H_2O]{100^\circ} Bi_2O_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow[-H_2O]{310^\circ} \rightarrow Bi_2O_3 \cdot H_2O \xrightarrow[-H_2O]{420^\circ} Bi_2O_3 \quad (6)$$

Desigur, în cazul sărurilor bazice de bismut, prin creșterea temperaturii, situația se complică și mai mult. În procesul de hidroliză se degajă căldură, care poate conduce la obținerea unor produse de diferite compoziții chimice.

Compoziția cea mai probabilă a azotatului bazic de bismut se pare a fi cea arătată, și anume: $[Bi(OH)_2NO_3]_4 \cdot BiO(OH)$.

Schimbul anionic se produce pe seama grupelor OH^- și NO_3^-. Nu toate grupele OH^- iau parte la schimbul anionic, deoarece aceasta ar conduce la formarea unor săruri neutre care nu mai prezintă proprietăți de schimb anionic.

1. Caracteristicile fizice ale azotatului bazic de bismut

Unele proprietăți fizice ale azotatului bazic de bismut sînt prezentate în tabela 1, de unde se observă că produsul studiat are o bună stabilitate termică pînă la 400°C, după care se pierde ultima moleculă de apă, rezultînd Bi_2O_3, care nu prezintă proprietăți de shimb ionic.

Suprafața specifică mare conferă azotatului bazic de bismut proprietăți adsorbante.

2. Determinarea capacității statice de schimb a azotatului bazic de bismut

Modul de lucru: circa 2 g azotat bazic de bismut s-au cîntărit la balanța analitică, într-un vas cu dop șlefuit, de 100 ml, și apoi s-au adăugat 75 ml soluție de electrolit de concentrație cunoscută. Probele au fost supuse agitării cu agitator electromagnetic timp de 2 ore, după care s-au luat în analiză 50 ml soluție, în care s-a determinat concentrația anionului soluției folosite. S-a calculat capacitatea de schimb după

Tabela 1

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE SCHIMBĂTORULUI DE ANIONI, AZOTATUL BAZIC DE BISMUT $[Bi(OH)_2NO_3]_4$ BiO(OH)

Nr. crt.	Caracteristicile	Valoarea	Observaţii
1	Conţinutul în Bi_2O_3, %	79,3—80,6	Conf. N. I. de fabricaţie
2	Densitate aparentă, g/cm³	0,71—0,90	
3	Densitate reală, g/cm³	4,4 — 4,7	Determinată cu picnometrul
4	Suprafaţa specifică, m²/g	3,6	
5	Duritatea	—	Uşor friabil
6	Solubilitatea în apă, g/100 ml		Practic insolubil
7	Solubilitatea în solvenţi organici, g/100 ml	—	Insolubil în CCl_4, $CHCl_3$, acetonă
8	Capacitatea totală de schimb calculată pentru grupele OH, mval/g	6,15	
9	Capacitatea totală de schimb calculată pentru grupele NO_3^-, mval/g	2,73	
10	Capacitatea de schimb determinată practic, mval/g	3,51	Pentru soluţie de NaCl 1n, f=1,000
11	Stabilitatea termică fără a avea loc micşorarea capacităţii de schimb, °C	100	Capacitatea de schimb rămîne constantă
12	Limita de stabilitate termică, °C	400	Pierde total capacitatea de schimb

prima contactare, iar peste anionit şi cei 25 ml soluţie rămasă s-au adăugat 50 ml soluţie proaspătă. În mod similar s-au efectuat contactări soluţie — ionit pînă ce capacitatea statică de schimb a căpătat valori neînsemnate.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 2. După cum se observă, capacitatea de schimb faţă de diferiţi electroliţi variază şi are o valoare maximă pentru soluţie de NaCl 1n, şi anume de 3,51 mval/g.

De asemenea se observă că, de la un caz la altul, capacitatea de schimb maximă se atinge după una sau mai multe contactări.

3. Durata stabilirii echilibrului de schimb ionic

Pentru a se stabili durata de atingere a echilibrului de schimb ionic al azotatului bazic de bismut în condiţii statice, s-au efectuat determinări similare celor prezentate. S-a pregătit o serie de probe în condiţii identice, şi la fiecare din ele s-a determinat concentraţia anionului din soluţie, după o anumită durată de contact.

Din figura 1, se observă că, atît în cazul soluţiei de Na_2CO_3 0, 1n, cît şi al soluţiei de NaCl 1n, practic echilibrul se stabileşte la o durată de circa 6 ore.

4. Influenţa concentraţiei soluţiei de electrolit asupra schimbului ionic

S-a studiat influenţa concentraţiei soluţiilor de carbonat şi bicarbonat de sodiu asupra cantităţii de anioni reţinută prin schimb ionic.

Din figura 2 se observă că, în cazul studiat, reţinîndu-se acelaşi tip de anion, valoarea capacităţii de schimb maximă atinsă este identică, însă viteza de reţinere a ionilor carbonat din soluţia de bicarbonat este mai mare. Capacitatea de schimb în cazul unei singure contactări creşte cu concentraţia soluţiei de electrolit, ajungînd la o valoare maximă constantă.

5. Mecanismul schimbului ionic pe azotat bazic de bismut

Din calculul teoretic al capacităţii de schimb reiese că, în cazul cînd schimbul ionic are loc numai pe seama grupelor NO_3^-, capacitatea de schimb este egală cu 2,73 mval/g; în cazul în care schimbul ionic s-ar produce numai pe seama grupărilor OH^-, capacitatea de schimb ar fi 6,15 mval/g. Din datele practice rezultă o capacitate totală maximă de schimb în regim static de 3,51 mval/g. Din compararea acestor date reiese că schimbul ionic poate avea loc pe seama grupărilor OH^- din ionit. În cazul în care ar participa la schimbul ionic numai grupările NO_3^- ale ionitului, acestea ar fi insuficiente şi ar trebui să aibă loc un schimb ionic pe seama ambelor grupe de schimb ionic.

Pentru a se stabili mecanismul strict al reacţiei de schimb ionic s-a contactat ionitul cu o soluţie de HCl 0,1 n, f = 0,9491, iar în soluţia contactată s-a

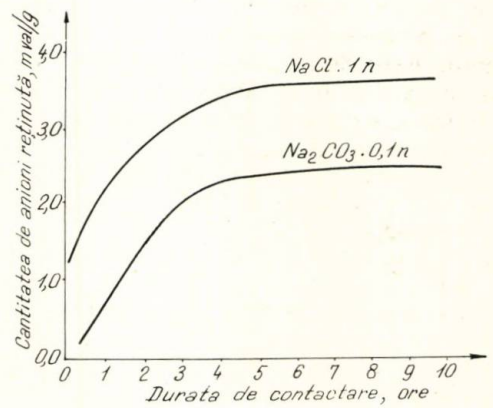


Fig. 1. Influenţa duratei de contactare asupra schimbului ionic.

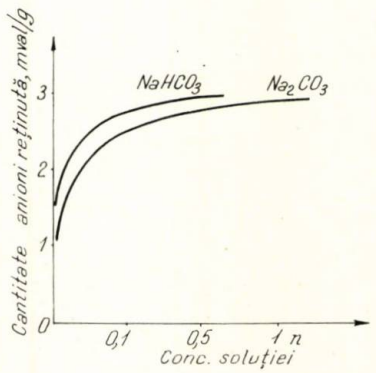


Fig. 2. Influenţa concentraţiei soluţiei asupra schimbului ionic.

determinat ionul clor prin două metode: argentometric și acidimetric. S-a constatat o diferență între cele două determinări, și anume o aciditate mai mare decît cea corespunzătoare ionilor clor determinați argentometric, ceea ce presupune că schimbul ionic are loc conform reacției:

$$R\text{NO}_3 + n\text{HCl} \rightleftarrows R\text{Cl} + \text{HNO}_3 + (n\text{—}1)\ \text{HCl} \qquad (7)$$

Cantitatea de acid dozată acidimetric conținută în soluția contactată este inferioară cantității de acid introdusă inițial pentru contactare, ceea ce presupune prezența unei reacții de tipul:

$$R\text{OH} + n\text{HCl} \rightleftarrows R\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + (n\text{—}1)\ \text{HCl} \qquad (8)$$

În contactarea azotatului bazic de bismut cu o soluție de $CaCl_2$ 0,1n, $f = 0{,}9709$ se constată o variație a *p*H pe măsură ce are loc schimbul ionic. Soluția inițială cu *p*H < 4 trece prin contactare la o valoare a *p*H = 6,50—7,00 ceea ce s-a observat cu ajutorul unui indicator lichid universal de *p*H. Aceasta demonstrează încă o dată posibilitatea reacției de schimb ionic conform ecuației (8).

Avîndu-se în vedere cele arătate, se poate trage concluzia că reacția de schimb ionic al azotatului bazic de bismut cu soluții de diverși electroliți se produce prin schimbarea atît a grupărilor OH^-, cît și NO_3^-. În cazul în care se face contactarea cu soluții de acizi, atunci predomină schimbul ionic pe seama grupărilor OH^-. În contactarea cu soluții ale diferitelor săruri are loc schimbul ionic pe seama ambelor tipuri de grupe active ale anionitului.

În mod complet, reacția de schimb ionic între azotatul bazic de bismut și acidul clorhidric ar fi:

$$\text{Bi}_5(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4 + n\text{HCl} \rightleftarrows \text{Bi}_5(\text{OH})_{9-i}(\text{NO}_3)_{4-j}\text{Cl}_{i+j} + (n\text{—}i\text{—}j\text{—})\,\text{HCl} + i\text{HNO}_3 + i\text{H}_2\text{O} \qquad (9)$$

Regenerarea schimbătorului de anioni la forma de azotat bazic de bismut prezintă două particularități deosebite față de regenerarea obișnuită a anioniților. Se poate realiza regenerarea parțială fie cu apă, printr-o reacție de hidroliză, punîndu-se în libertate acid, fie prin tratarea obișnuită cu soluții de hidroxizi alcalini. Pe de altă parte, pentru regenerarea totală este necesar să se folosească o soluție a unui amestec de hidroxid și azotat de sodiu sau o soluție diluată de azotat de sodiu, potasiu sau amoniu.

6. Utilizarea anionitului în condiții dinamice

Încercarea anionitului în coloane de schimb ionic a arătat că starea sa de dispersie fină nu permite trecerea lichidelor prin coloană decît cu debite foarte mici sau, în mod corespunzător, trebuie să se micșoreze pe cît posibil înălțimea stratului din cauza rezistenței hidraulice mari a anionitului. Aceste condiții fiind inacceptabile în cazuri obișnuite, s-a trecut la granularea azotatului bazic de bismut, care s-a realizat prin folosirea unui liant (soluții de colodiu 4% în eter etilic), urmată de extruderea pastei obținute și evaporarea lentă a solventului.

S-a constatat că produsul granulat, în stare uscată, cu un conținut de circa 1,5% colodiu, are o rezistență mecanică satisfăcătoare.

În continuare, s-a studiat schimbul ionic în regim dinamic pe azotatul bazic de bismut sub formă de granule cu dimensiuni medii de 2,0—2,5 mm. Determinarea capacității dinamice de schimb s-a efectuat pe coloane din sticlă cu diametrul de 12 mm, trecînd soluțiile respective cu un debit de 2—3 ml/min.

În tabela 3 este prezentată capacitatea de schimb în regim dinamic pe ionitul în stare granulată, comparativ cu capacitatea de schimb în regim static pe ionit în stare de pulbere, folosindu-se două tipuri de soluții de electrolit: HCl 0,1n și $CaCl_2$ 0,1n.

Din tabelă se constată că, în cazul reținerii ionilor de clor din soluții de HCl 0,1n, $f = 1{,}00$, se obține o capacitate totală de schimb de 1,92 mval/g, față de 3,32 mval/g în condiții statice; în cazul reținerii ionului clor din soluții de $CaCl_2$ 0,1n, $f = 0{,}800$, se obține o capacitate totală de schimb de 1,78 mval/g, față de 3,31 mval/g în condiții statice.

Tabela 2

CAPACITATEA STATICĂ DE SCHIMB A AZOTATULUI BAZIC DE BISMUT ÎN DIVERSE SOLUȚII DE ELECTROLIȚI

Nr. crt.	Compoziția soluției	Capacitatea de schimb statică, mval/g, contactarea nr. I	II	III	IV	V	Capacitatea totală de schimb, mval/g	Observații
1	NaCl 1n, f=1,000	3,51	0,00	—	—	—	3,51	
2	NaCl 0,1n, f=1,001	1,28	0,80	0,00	—	—	2,08	
3	NaCl 0,1n, f=0,9857 în Na_2CO_3 25%	0,00	—	—	—	—	0,00	Capacitatea de schimb pt. ionul Cl^-
4	$CaCl_2$ 0,1n, $f = 0{,}9709$	1,38	1,26	0,48	0,11	0,08	3,31	
5	HCl 0,1n, $f = 0{,}9491$	3,32	0,00	—	—	—	3,32	
6	HCl 1n, $f = 1{,}0000$	—	—	—	—	—	—	Se dizolvă
7	H_3PO_4 0,3n, $f = 1{,}2550$	1,51	—	—	—	—	1,51	
8	HNO_3 0,1n, $f = 1{,}0309$	0,08	—	—	—	—	0,08	Nu se reține
9	Na_2SO_4 0,1n, $f = 0{,}9463$	1,954	0,403	—	—	2,36	2,357	
10	K_2CrO_4 0,1n, $f = 1{,}000$	0,116	0,05	0,025	0,014	0,00	0,205	
11	Na_2CO_3 0,1n, $f = 1{,}0400$	2,620	0,26	0,014	0,00	—	2,894	
12	$NaHCO_3$ 0,1n, $f = 1{,}0210$	2,71	0,11	0,00	—	—	2,820	

Tabela 3

CAPACITATEA DE SCHIMB ÎN REGIM DINAMIC, COMPARATIV CU CAPACITATEA DE SCHIMB ÎN REGIM STATIC

Nr. crt.	Soluție de elctrolit	Capacitatea de schimb mval/g	
		regim static	regim dinamic
1	HCl 0,1n	3,32	1,92
2	$CaCl_2$ 0,1n	3,31	1,78

După cum se poate constata, capacitatea totală de schimb în regim dinamic este inferioară aceleia în regim static, ceea ce se explică prin mascarea sterică a unor grupări active de schimb în urma granulării.

7. Concluzii

În urma studiului efectuat asupra azotatului bazic de bismut, produs obținut în mod curent pe scară industrială, s-a constatat că acesta prezintă proprietăți de schimb anionic.

Studiul proprietăților fizico-chimice în totalitatea lor arată că anionitul studiat posedă calități ce permit utilizarea lui practică în procese de schimb ionic.

Anionitul poate fi folosit atît în regim static, cît și în regim dinamic. În regim dinamic se observă o micșorare a capacității practice de schimb, datorită condițiilor de granulare.

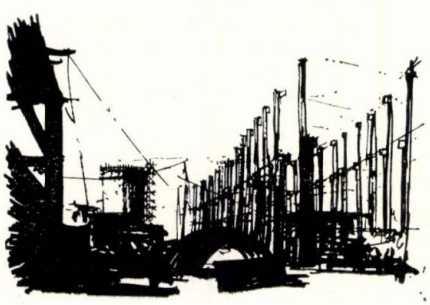
Capacitatea maximă de schimb are o valoare de 3,51 mval/g ,și s-a obținut în cazul reținerii pe anionit a ionilor clor din soluția de NaCl 1n.

În condiții statice s-a stabilit că echilibrul de schimb anionic se realizează după circa 6 ore. La creșterea concentrației soluției de electrolit, capacitatea statică de schimb, pentru o singură contactare, crește continuu pînă la o valoare maximă constantă.

În urma rezultatelor obținute se poate afirma că azotatul bazic de bismut poate fi utilizat ca schimbător de anioni.

Bibliografie

1. * * * Societé de Chimie Organique et Biologique. Fr. M. 6, 197, 26, aug. 1968.
2. * * * F. R. VIII. 1958.
3. Kaplin, A. A. În: Izv. Tomsk. Politekh. Inst. **164**, 1967, p. 202–208.
4. Nenițescu, C. D. Chimie generală, Ed. tehnică, București, 1963.
5. Ripan, R. și Ceteanu, I. Chimia metalelor, **I**, Ed. didactică și pedagogică, 1967.
6. Pascal, P. Nouveau Traité de Chimie minerale, **XI**, 1958.
7. Mangulis, E. V. și colab. În: Neorg. Him. **12**, nr. 8, 1967, p. 2 036.



I. Rogoz

PROBLEME ACTUALE ALE PRODUCERII ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU AZOT

Producerea îngrășămintelor chimice a început încă din anul 1831, o dată cu fabricarea primelor cantități de îngrășăminte cu fosfor, dar utilizarea lor pe scară largă este de dată relativ recentă, abia în ultimii 25—30 ani, cînd posibilitățile limitate de extindere a terenurilor cultivate au determinat imperios necesitatea găsirii unor metode eficiente de sporire a producției agricole, îngrășămintele chimice s-au impus în agricultură, industria lor devenind una dintre cele mai importante în lume.

În momentul de față se apreciază că circa 50% din sporul de producție la ha sînt datorate chimizării agriculturii.

Dintre diferite letipuri de îngrășăminte chimice, cele cu azot s-au dovedit deosebit de eficace, fapt ce a determinat creșterea rapidă a producției și consumului lor în ultimii ani. Astfel, producția îngrășămintelor cu azot pe plan mondial înregistra valoarea de 31,228 mil. t azot în anul 1969—1970, în următorii 5 ani fiind prevăzută o creștere de peste 1,8 ori a producției care va atinge circa 57,5 mil. t azot.

Cele mai răspîndite îngrășăminte cu azot sînt în prezent azotatul de amoniu și ureea, a căror fabricare pe scară largă constituie tendința conturată pe plan mondial în ultimii ani, de producere și utilizare a unor îngrășăminte cu conținut ridicat de azot. Această tendință a început să se manifeste în urmă cu circa 10—15 ani și prima mișcare a constat în înlocuirea sulfatului de amoniu cu un conținut de 21% azot, cu azotatul de calciu și amoniu (nitrocalcarul) cu 26,5% azot și cu azotatul de amoniu cu 34% azot.

Ponderea azotatului de amoniu în totalul producției de îngrășăminte cu azot a ajuns la 27% în anul 1966/67, consumul lor reprezentînd circa 40% din consumul de îngrășăminte cu azot al țărilor vest-europene, principala regiune consumatoare.

Azotatul de amoniu, îngrășămînt eficace și cu un conținut ridicat în azot (între 33,5 și 35%) ridică însă o serie de probleme legate de depozitare și manipulare, datorită tendinței de aglomerare și a marii sale explozivități. Cu toate eforturile depuse, aceste probleme nu au putut fi încă rezolvate complet, ceea ce face ca într-o serie de țări (îndeosebi în Europa de Vest și în Sudul Asiei) să fie utilizat cu precădere nitrocalcarul, obținut prin adăugarea de calcar la azotatul de amoniu. Acest produs are un conținut de azot mai redus decît azotatul de amoniu, variind între 20,5 și 28% (tendința spre sorturile cu un conținut de 28% azot fiind accentuată în ultimii ani), dar prezintă avantajul că nu se aglomerează și nu este explozibil, păstrîndu-și calitățile și în cazul unei depozitări îndelungate.

O altă expresie a tendinței de utilizare a unor îngrășăminte cu conținut ridicat de azot o constituie extinderea folosirii ureei, sort ce are conținutul maxim în azot pentru îngrășămintele cu azot solide (46%), fapt ce se reflectă favorabil atît asupra calităților sale ca îngrășămînt, cît și asupra costului transportului și manipulării pe unitate de azot.

Din anul 1948, cînd societatea japoneză Toyo-Koatsu a pus în funcțiune prima fabrică de uree cu o capacitate de 15 000 t/an, ureea s-a impus ca un îngrășămînt de mare eficacitate, producerea ei realizîndu-se astăzi în unități de mare capacitate (800—1000 t/zi și chiar 1 500 t/zi în instalația pusă în funcțiune la Osaka, în 1969).

Din punct de vedere agrotehnic, ureea prezintă multiple posibilități de aplicare în sol, are o reacție neutră cu solul și, în comparație cu azotatul de amoniu, este mult mai rezistentă la levigare, fiind utilizată cu mare eficacitate în zonele cu precipitații atmosferice abundente și în cazul culturilor irigate.

Cercetările au arătat că nu tot azotul introdus în sol sub formă de îngrășăminte este folosit de plante, o mare parte din el pierzîndu-se. Aceste pierderi, care reprezintă, în general, între 5 și 25% din totalul azotului, pot ajunge în anumite împrejurări, de pildă în condiții de climă tropicală, chiar pînă la 70%.

Diminuarea pierderilor de azot se poate obține prin punerea constantă în libertate a azotului, ceea ce se poate realiza pe trei căi, și anume:

— utilizarea unor surse de azot greu solubile;

— reglarea solubilizării granulelor de îngrășăminte;

— inhibarea sau reducerea ritmului de nitrificare a radicalului amoniu, la radicalul azotit.

Ca sursă de azot greu solubil a fost propusă și experimentată o serie de produse de condensare a ureei cu alte substanțe, îndeosebi substanțe organice, întrucît azotul sub formă organică are o viteză de nitrificare mai mică și o asimilabilitate mai lentă; pierderile de azot scăzînd mult în acest caz, eficacitatea îngrășămintelor este cu aproape 50% mai mare decît în cazul ureei.

Cei mai utilizați sînt compușii ureoformaldehidici sau ureoformi, și anume: ureoformaldehida, metilendiureea, dimetilentriureea, polimetilenureea, aceștia din urmă conținînd circa 38% azot. Alte produse de condensare a ureei recomandate ca surse de azot greu solubile, sînt: izobutilidendiureea, produs cu circa 31% azot, pus la punct și dezvoltat, în ultimul timp, în Japonia, ureea CD, produs de condensare a ureei, crotonilidendiureei și a unei aldehide crotonice, conținînd circa 25% azot total, produs capabil

să furnizeze azot pe o perioadă lungă de timp, triazinele, produse de reacție dintre uree și amoniac.

Reglarea solubilizării granulelor, ca mijloc de punere constantă în libertate a azotului, se poate realiza prin acoperirea sau capsularea granulelor cu diferite pelicule protectoare, acoperiri dintre care cele mai cunoscute sînt acoperirile cu parafină, acoperirile cu sulf, care prezintă și avantajul aportului de sulf pentru solurile deficitare în acest element, și acoperirile cu rășini, alcooli polivinilici, PVC etc.

O altă cale de obținere a unui efect de acțiune întîrziată și, deci, de reducere a pierderilor de azot o constituie încetinirea sau prevenirea proceselor de nitrificare, respectiv de formare a azotiților din forma amoniu, efect ce poate fi rezultatul utilizării unor materiale toxice organismelor de nitrificare sau care întîrzie înmulțirea lor. Astfel de substanțe sînt:

— „N-Serve" (2-clor-6- triclormetilpiridina), produs foarte toxic pentru organismele ce transformă amoniul în azotit, dar cu toxicitate redusă față de organismele sau enzimele care transformă ureea în amoniac și care este deosebit de util în zonele puternic irigate sau cu precipitații abundente. O concentrație minimă de 0,05—20 p.p.m. în sol decalează conversia amoniului în azotit timp de cel puțin șase săptămîni;

— cianoguanidina, care aplicată în proporție de 5—25% în amestec cu un îngrășămînt cu azot poate reduce cu 2/3 pierderile în azot, prin micșorarea vitezei de nitrificare;

— diciandiamida, produs foarte eficace, dar care prezintă dezavantajul de a fi foarte costisitor.

Cu toate că specialiștii depun eforturi însemnate în căutarea unei metode eficiente și economice de punere controlată în libertate a substanțelor nutritive din îngrășămintele cu azot, pînă în prezent nu s-au înregistrat succese deosebite. Din cauza prețului ridicat al celor mai multe materiale utilizate, aceste îngrășăminte se pot aplica economic numai la culturile cu un preț ridicat sau în cazurile în care costul nu reprezintă considerentul principal. Pe de altă parte necunoscîndu-se în suficientă măsură influența diferitelor tipuri de soluri și a altor factori din mediul înconjurător asupra vitezei de punere în libertate a substanțelor nutritive, comportarea acestor materiale nu este întotdeauna sigură.

O altă tendință de bază în structura consumului și producției de îngrășăminte cu azot conturată în ultimii ani o constituie extinderea utilizării îngrășămintelor lichide.

Folosirea amoniacului drept îngrășămînt se semnalează pentru prima dată în S.U.A. în anul 1945 și tot aici începe, după anul 1954, folosirea soluțiilor cu azot. În alte țări, utilizarea îngrășămintelor lichide este de dată mult mai recentă, de pildă: Anglia în 1959, Franța, U.R.S.S. și Danemarca după 1960, R. S. Cehoslovacă și R. D. G. după 1962.

În ultimii 10 ani, consumul îngrășămintelor lichide a cunoscut o dezvoltare rapidă. În S.U.A. utilizarea îngrășămintelor lichide a însumat numai în anul agricol 1967/68 peste 50% din totalul consumului de îngrășăminte cu azot, respectiv 3,4 mil. t azot, din care 2,4 mil. t sub formă de amoniac anhidru.

Îngrășămintele lichide, includ:

— amoniacul anhidru cu un conținut de 82% azot;

— apele amoniacale;

— soluțiile cu azot conținînd de regulă fie combinații de amoniac cu azotat de amoniu, fie soluții de amoniac-uree sau amoniac-azotat de amoniu-uree, soluții produse, de obicei, pe lîngă instalația de amoniac, dar care pot fi obținute și independent de aceasta.

Îngrășămintele lichide prezintă avantaje deosebite datorită rapidității și comodității aplicării lor, precum și prețului de cost mai scăzut comparativ cu prețul de cost al sorturilor solide, dar necesită în unele cazuri un utilaj scump și destul de complicat pentru depozitare, manipulare și aplicare, ceea ce le face, deocamdată, accesibile numai țărilor cu o industrie dezvoltată.

Producerea pe scară tot mai largă a unor tipuri de îngrășăminte care să asigure plantelor mai multe substanțe nutritive necesare dezvoltării lor constituie o altă preocupare majoră în industria contemporană a îngrășămintelor.

Îngrășămintele compuse, capabile să furnizeze solului două sau mai multe elemente nutritive, pot fi rezultatul unui proces chimic sau fizico-chimic între elementele componente (îngrășămintele complexe) sau al amestecării mecanice a unor îngrășăminte simple sau complexe (îngrășăminte mixte).

În cadrul grupei îngrășămintelor complexe, care au o pondere mare în țările cu o industrie dezvoltată, se constată o tendință pronunțată în favoarea utilizării combinațiilor binare și ternare îndeosebi a celor ternare cu un conținut ridicat în azot.

Proporția în care sînt amestecate diversele elemente nutritive ce intră în compoziția îngrășămintelor compuse diferă în funcție de natura solului, recoltă și condițiile climaterice. Cele mai utilizate formule pentru tipurile de îngrășăminte cu două substanțe nutritive (azot și fosfor) sînt 16—48—0 și 20—20—0, iar pentru îngrășămintele cu trei elemente nutritive (azot, fosfor, potasiu) sînt formulele de tip 1—1—1, pornind de la combinațiile 12—12—12, pînă la 17—17—17.

Dată fiind tendința de creștere a conținutului în azot, într-o serie de țări cu un consum ridicat de îngrășăminte complexe se tinde spre formula 2—1—1.

În general formulele îngrășămintelor complexe sînt foarte numeroase, întrucît posibilitatea combinațiilor care pot lua naștere la amestecarea a trei îngrășăminte este foarte mare. În fiecare țară există nenumărate tipuri de îngrășăminte complexe derivate din materii prime diferite și conținînd diverse ingrediente în funcție de procedeul folosit la atacul rocii fosfatice și de adăugarea sărurilor de potasiu.

Extinderea utilizării îngrășămintelor compuse se datorește multiplelor avantaje pe care le prezintă și între care posibilitatea asigurării fertilizării concomitente a solului cu cele trei elemente nutritive majore se situează pe primul loc.

Ponderea îngrășămintelor compuse în totalul consumului de îngrășăminte chimice al țărilor dezvoltate este de peste 62% în S.U.A., între 50 și 60% în țările Vest-Europene și de circa 25% în Japonia.

Ponderea îngrășămintelor complexe în totalul producției de îngrășăminte azotoase a crescut de la 10%, cît reprezenta în 1959/60, la 17%, în 1966/67,

volumul producției fiind evaluat în acest ultim an la 1,8 mil. t azot.

O importanță crescîndă ca utilizare și producție tind să aibă îngrășămintele în care, pe lîngă elementele nutritive primare — azot, fosfor și potasiu — sînt încorporate elemente nutritive secundare, precum și elemente micronutritive. O serie de țări producătoare de îngrășăminte practică în mod curent adăugarea de elemente nutritive secundare în îngrășămintele complexe; astfel, în Olanda, Danemarca R. F. a Germaniei se adaugă magneziu sub formă de Kieserit, în Belgia se produce în cantități mari un azotat-sulfat de amoniu, în Statele Unite se adaugă calciu și sulf îngrășămintelor lichide.

Microelementele: fierul, cuprul, zincul, manganul, borul și molibdenul au un rol deosebit în viața și dezvoltarea normală a plantelor, întrucît formează compuși organo-minerali care participă la alcătuirea țesuturilor vegetale și animale și, de asemenea, au un rol fiziologic și biochimic esențial în desfășurarea unor procese biologice.

Pe lîngă cele șase microelemente mult cercetate, se studiază și influența unor elemente care altădată nu erau luate în considerare, cum sînt: nichelul, vanadiul, sodiul, aluminiul, siliciul sau iodul, care s-au dovedit deosebit de utile în cazul anumitor culturi. Microelementele pot fi adăugate îngrășămintelor fie prin încorporare directă în procesul de fabricație al acestora, fie prin pudrarea granulelor de îngrășăminte cu aceste elemente fin divizate, sau ulterior, în cadrul stațiilor de amestec al îngrășămintelor, și acest procedeu este de preferat, întrucît permite o mai mare flexibilitate în proporțiile de utilizare a diverselor elemente micronutritive, în funcție de necesitățile consumatorilor.

Principalele surse de elemente micronutritive sînt boraxul, molibdatul de sodiu anhidru și sulfații metalelor (sulfat de cupru, de fier, de mangan etc.).

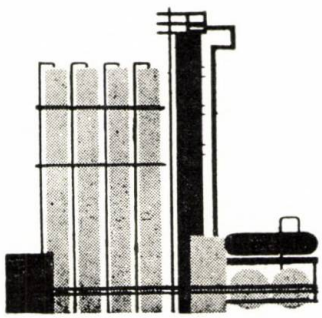
Pornind de la considerentul că eficiența îngrășămintelor minerale crește considerabil în cazul aplicărilor cu îngrășăminte organice, întrucît acestea din urmă îmbunătățesc substanțial însușirile solului, în ultimii ani au fost efectuate o serie de cercetări în vederea producerii de îngrășăminte organo-minerale în care ca parte organică este folosit cărbunele, deosebit de util datorită conținutului ridicat în acizi humici, care contribuie atît la fixarea elementelor nutritive, cît și la stimularea unor procese fiziologice în plante. În prezent prin diferite procedee se produc îngrășăminte adsorbite pe cărbune sau care pot conține diferite rășini sau polimeri, îngrășăminte ce au în compoziția lor azot, azot și fosfor sau azot, fosfor și potasiu și a căror aplicare în sol a determinat sporuri de recoltă mai mari, față de cele obținute cu îngrășăminte minerale.

În țara noastră, industria îngrășămintelor cu azot s-a dezvoltat în contextul general al avîntului industriei chimice. Chimizarea gazului metan a permis obținerea amoniacului sintetic utilizat la fabricarea azotatului de amoniu, ureei și nitrocalcarului într-o serie de mari unități de îngrășăminte cu azot (între care Craiova se situează pe primul loc). Tehnologiile moderne de fabricație aplicate permit realizarea unor produse apreciate atît în țară, cît și la export.

Planul cincinal 1971—1975 prevede o creștere masivă a capacităților de producție ale uzinelor de îngrășăminte, urmînd ca pe lîngă actualele unități să mai fie construite și alte instalații de îngrășăminte complexe.

Bibliografie

1. * * * În: Rev. Chim. nr. 10, 1970.
2. * * * În: Nitrogen, nr. 60, iul-aug. 1969.
3. Florescu, M. Industria chimică și petrolieră, Culegere de articole II, C D M I Ch, 1970.
4. Boabă, Al. „Chimia și progresul", referat de deschidere la cel de al XXXIX-lea Congres internațional de chimie industrială, 7—11, sept. 1970.
5. * * * În: Himicescaia Prom. nr. 10, oct. 1969.
6. * * * Îngrășăminte azotoase. Tendințe pe piața mondială I N S C I N.
7. * * * Îngrășăminte chimice, tendințe și perspective C. D. M. I. Ch. P., 1969.
8. * * * Îngrășăminte chimice, stadiu, tendințe, perspective, C.D.M.I.C.P. Caiet special, 1970.
9. * * * În: Chim. Ind. nr. 3, 1968, p. 100.
10. * * * În: Nitrogen, nr. 66, 1970.



A. Cornea și T. Segărceanu

Studiul distribuției indiului și a unor metale neferoase la extracția cu acid di-(2-etilhexil) fosforic (HDEHP) din soluții de acid hexafluosilicic

În ultimii ani s-au obținut succese deosebite pe linia folosirii extracției lichid — lichid în schemele tehnologice de recuperare și separare a unor metale neferoase și rare (Zr, Hf, Nb, Ta, V, Mo, W, Be, U, Th, TR etc.). Ca agenți organici de extracție se folosesc, îndeosebi, fie acizii organici și esterii organofosforici [1—5], fie bazele organice [6—8]. Procedeul de extracție a metalelor cu fosfați de alchil (Dapex Process) a atras cea mai mare atenție, privind studiul teoretic al operației, și latura aplicațiilor practice [1, 2, 9, 11].

În lucrarea de față s-a urmărit completarea studiilor anterioare de extracție cu HDEHP a unor metale neferoase și, în special, a indiului [10—15], precum și extinderea studiului distribuției acestor metale la echilibru între o soluție organică de HDEHP și o soluție apoasă de H_2SiF_6, nemiscibilă cu prima. În continuare, rezultatele studiului vor servi la prelucrarea prin extracție a unui electrolit epuizat, rezultat la rafinarea electrolitică a Pb în mediu de H_2SiF_6 [14], în scopul recuperării In și a altor metale însoțitoare, care în anumite condiții de electroliză [19] se concentrează în electrolit.

Lucrări experimentale

a. *Materialele folosite.* Soluțiile apoase studiate s-au obținut fie prin dizolvarea oxizilor de In, Pb, Zn, Sn, de calitate p.a. în acid fluosilicic, fie din electrolit epuizat, rezultat la electroliza Pb în mediu de H_2SiF_6 (tabela 1).

Soluțiile organice s-au preparat prin dizolvarea HDEHP în petrol lampant sau în toluen la concentrația dorită. Agentul activ de extracție, HDEHP, s-a sintetizat prin procedeul esterificării alcoolului 2-(etil)hexilic cu P_2O_5, în mediu de toluen [16—18] (tabela 1).

Tabela 1

Caracteristicile	HDEHP	Petrol	H_2SiF_6
Viscozitate la 25°C, cP	315	1,64	
Indice de aciditate, mg KOH/g	302—381		
Densitatea, la 25°C g/cm³	1,03	0,805	1,226
Fracțiunea, °C		155—255	108—112
Concentrația, %			24,0

Produsul obținut, cu un conținut de 56% diester, s-a supus purificării (separării de monoester) și distilării sub vid, iar analiza produselor s-a făcut prin titrare potențiometrică cu 0,1N NaOH în soluție alcoolică. Paralel s-a folosit și HDEHP, produs de firma Fluka, A.G. Buchs, obținîndu-se rezultate comparabile.

b. Modul de lucru. Extracția s-a desfășurat în pîlnii de separare prin contactarea unor volume egale (100—500 ml) de soluție apoasă și organică, din care ultima preechilibrată, la temperatura de 25 ± 3°C. Contactarea fazelor s-a făcut cu un agitator mecanic cu excentric pînă la realizarea echilibrului. După decantarea și separarea fazelor, s-a analizat conținutul de metale în cele două faze prin metoda complexometrică și polarografică. Distribuția indiului s-a urmărit și radiometric (^{114}In).

S-a urmărit distribuția și randamentul de extracție a metalelor în funcție de timpul de contactare a fazelor, de concentrația agentului de extracție din faza organică, de concentrația ionilor metalici și a acidității din faza apoasă.

Rezultatele obținute

Mărimile care caracterizează echilibrul dintre faze la extracție s-au calculat cu relațiile:

$$\text{— coeficientul distribuției } K_d = \frac{[Me]_0}{[Me]_a} \qquad (1)$$

$$\text{— extracția procentuală } E\% = \frac{100\,K_d}{K_d + 1} \qquad (2)$$

iar rezultatele experimentale s-au prezentat în funcție de un parametru variabil în diagramele din figurile 1 și 5.

a. Influența timpului de contactare a fazelor este redată grafic în figurile 1 și 2. Dacă se mențin constante celelalte condiții de lucru, extracția procentuală crește cu timpul de contact al fazelor, echilibrul stabilindu-se în mod diferit pentru fiecare metal studiat. Astfel, In și Sn se extrag cu randamente mari (99,99% și, respectiv, 98%), iar echilibrul de distribuție este atins în cazul In la 3 min timp de agitare, iar în cazul Sn, numai la 55—60 min. De aici rezultă, că condițiile cinetice diferite de reacție sau factorii sterici deosebiți la formarea sau descompunerea complecșilor organici oferă posibilitatea extracției selective și a separării acestor metale din soluțiile apoase. Ex-

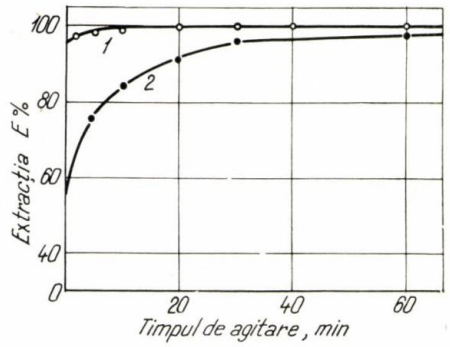


Fig. 1. Variația extracției In și Sn cu timpul de agitare a fazelor.

Nr.	Condiții			
	MH_2SiF_6	MHDEHP	Me	g/l
1	1,0	0,88	In	3,79
2	1,0	0,88	Sn	5,0

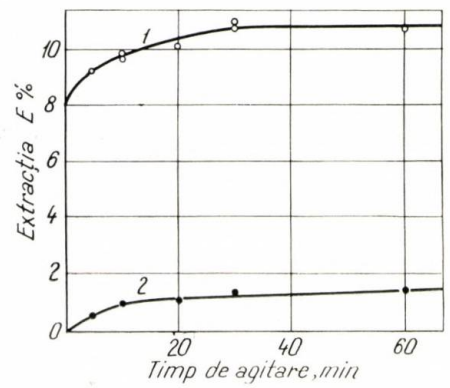


Fig. 2. Variația extracției Pb și Zn cu timpul de agitare a fazelor.

Nr.	Condiții			
	MH_2SiF_6	MHDEHP	Me	g/l
1	1,0	0,88	Pb	10,56
2	1,0	0,88	Zn	4,67

tracția Zn și Pb (și în mod similar și a Fe, Cu, Cd) decurge cu randamente scăzute (1,3%, respectiv 10,5%), iar echilibrul se realizează în 25—30 min timp de contact. De aici rezultă că pe baza randamentelor diferite de extracție și în funcție de timpul de contactare a fazelor, se pot separa In și Sn din soluțiile care mai conțin și alte metale, cum sînt Zn, Pb, Cu, Fe II, Cd.

b. Influența variației concentrațiilor componenților asupra distribuției metalelor între faze la echilibru este prezentată în diagramele din figurile 3, 4 și 5.

Curbele de extracție simultană a In și Sn dintr-un amestec (fig. 3) arată că valoarea extracției este puțin mai redusă (cu 0,5% pentru In și 2% pentru Sn), decît în cazul extracției separate a celor doi ioni

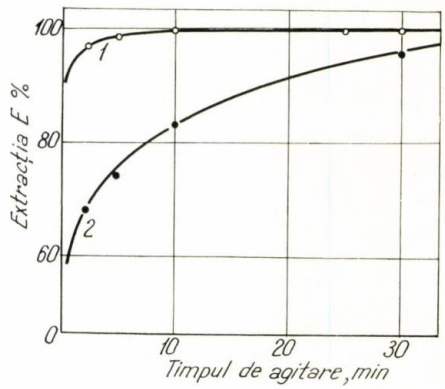


Fig. 3. Variația extracției simultane a In și Sn în funcție de timpul de agitare.

Nr.	Condiții			
	MH_2SiF_6	MHDEHP	Me	g/l
1	0,94	0,88	In	3,79
2	0,94	0,88	Sn	3,85

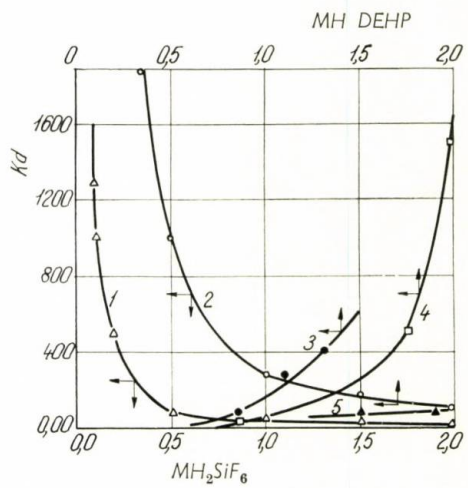


Fig. 4. Variația distribuției în funcție de aciditatea fazei apoase și de concentrația fazei organice.

Nr.	Condiții			
	M. Hx	MH_2SiF_6	Me	g/l
1	0,88	var.	Sn	2,5
2	0,88	var.	In	1,9
3	var.	0,8	In	11,4
4	var.	0,8	In	16,8
5	var.	0,8	Sn	12,5

din soluție (fig. 1). De asemenea, coeficienții de distribuție ai metalelor cresc cu concentrația agentului HDEHP de extracție și scad cu aciditatea fazei apoase (fig. 4 și 5). Forma curbelor obținute este similară cu cea a extracției metalelor din soluții de H_2SO_4, HCl

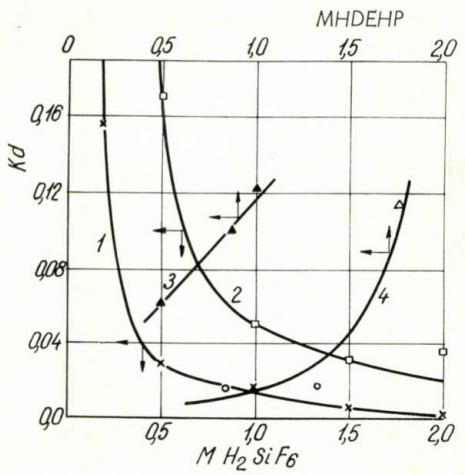


Fig. 5. Variația distribuției în funcție de aciditatea fazei apoase și de concentrația fazei organice.

Nr.	MHX	MH_2SiF_6	Me	g/l
1	0,88	var.	Zn	2,3
2	0,88	var.	Pb	5,5
3	var	0,8	Pb	4,5
4	var	0,8	Zn	9,4

sau H_3PO_4[11]. Rezultă că, la acest sistem de extracție, pe lîngă procesele de difuziune mai au loc și reacții ionice, a căror viteză este influențată mult de concentrația componenților din cele două faze lichide.

Interpretarea rezultatelor

Cele mai frecvente procese de extracție a metalelor din soluții sînt procese fizico — chimice, în decursul cărora se formează compuși complecși de solvați care sînt solubili în faza organică. De aceea, pentru a explica cît mai complet procesul schimbului de masă între cele două faze, se recurge la legile echilibrelor chimice și ale cineticii reacțiilor chimice [5, 11, 12].

Acizii alchilfosforici și, asemănător, acizii carboxilici se comportă la extracție ca schimbători lichizi de ioni, participînd în proces cu moleculele sub formă de dimer. De aceea, este mai rațional a se reprezenta reacția de extracție în felul următor:

$$[Me^{+n}]_a + \frac{m}{2}\,[H_2X_2]_2 \rightleftarrows [(m-n)\,HX\cdot MeXn]_0 + n\,[H^+]_a \quad (3)$$

Pe lîngă această reacție principală, mai pot avea loc și reacții secundare, la care participă și grupa OH^- sau la care solventul participă ca monomer, complexul fiind incomplet solvatat.

Reacția de formare a complexului coordonativ de tip chelatic are caracterul unei reacții acid — bază, prin care se înlocuiește hidrogenul disponibil de la solvent cu un cation metalic din soluția apoasă.

Distribuția metalelor la echilibru s-a analizat cu ajutorul relației deduse în lucrările [5, 11], prin aplicarea legii acțiunii masei la reacția principală (3), care, după noile notații, devine:

$$K_d = K_{ech}\,\frac{[H_2X_2]_0^{\frac{m}{2}}}{[H^+]_a^n} \quad (4)$$

Pentru calculul cantitativ al extracției este necesar a se cunoaște exponenții n și m din relația (4).

Dacă se logaritmează relația (4), se obține:

$$\log K_d = \log K_{ech} + \frac{m}{2}\log [H_2X_2]_0 - n \log [H^+]_a \cdots \quad (5)$$

care se reprezintă grafic, iar panta curbelor variației lui K_d în funcție de diverșii parametri va da valoarea exponenților n și m.

a. Variația lui K_d cu aciditatea fazei apoase. Menținînd constantă concentrația solventului din faza organică și a cationilor din faza apoasă, diferențiala $\partial \log K_d$ în raport cu $\partial \log [H^+]_a$, într-un punct al curbei, va fi egală cu panta n a acesteia:

$$\left[\frac{\partial \log K_d}{\partial \log [H^+]}\right]_{[H_2X_2]_0} = -n \cdots \quad (6)$$

Rezultatele experimentale ale acestei variații sînt prezentate în figura 6, iar valoarea lui n este egală cu valența liberă a cationului, pentru metalele bivalente, și mai mică decît valența normală pentru In^{3+} și Sn^{4+}.

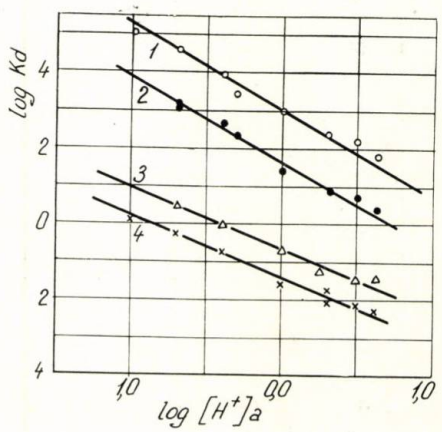


Fig. 6. Variația distribuției metalelor în funcție de aciditatea fazei apoase în coordonate logaritmice.

Nr.	MHX	Me	g/l	n
1	0,88	In	1,0	2,55
2	0,88	Sn	2,5	2,5
3	0,88	Pb	5,5	1,9
4	0,88	Zn	2,3	2,0

b. Variația lui K_d cu concentrația agentului de extracție din faza organică. Rezultatele experimentale sînt reprezentate în figura 7. Procedînd în mod analog, se calculează pantele pozitive din diagramele logaritmice care dau valoarea lui *m*. Se constată că *m* este un multiplu întreg al lui *n*, ceea ce dovedește că solventul participă dimerizat la reacția de solvatare. De asemenea se observă, că creșterea distribuției cu concentrația solventului este limitată, deoarece la peste 50% HDEHP în petrol crește viscozitatea fazei organice și o dată cu aceasta, scade eficacitatea agentului de extracție.

c. Variația lui K_d cu concentrația metalelor din soluția apoasă. Rezultatele experimentale au arătat că coeficientul de distribuție K_d scade pe măsură ce crește concentrația $[Me]_a$, în timp ce se mențin celelalte condiții constante (fig. 7). Această scădere a extracției poate fi datorată fie modificării coeficienților de activitate a componenților din soluție, fie fenomenului de polimerizare sau de asociere a complecșilor metalici din cele două faze lichide. În cazul acestor modificări, concentrația reală a componenților se schimbă și, în consecință, valoarea lui K_d, definită prin relația (1), va crește sau va scade.

Deoarece valoarea experimentală a lui K_d scade cu $[Me]_a$, se presupune o asociere în faza apoasă, iar expresia echilibrului de extracție în această situație ia următoarea formă:

$$\frac{1}{y}[Me^{+n}]_{y,a} + \frac{m}{2}[H_2X_2]_0 \rightleftarrows [(m-n)\,HX.MeX_n]_0 + n\,[H^+]_a \cdots \quad (6)$$

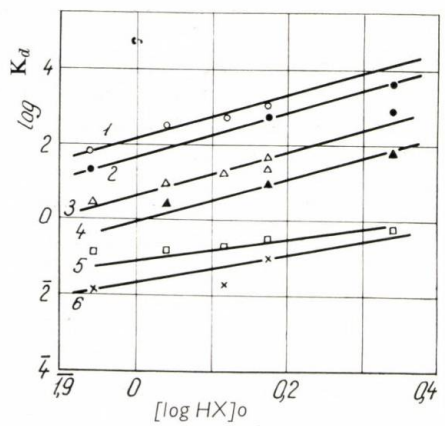


Fig. 7. Variația distribuției metalelor în funcție de concentrația fazei organice în coordonate logaritmice.

Nr.	1	2	3	4	5	6
MH_2SiF_6	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Me	In	In	Sn	Sn	Pb	Zn
g/l	11,4	16,8	4,6	12,5	45	9,4
m	5,1	5,1	4,5	4,5	4	4

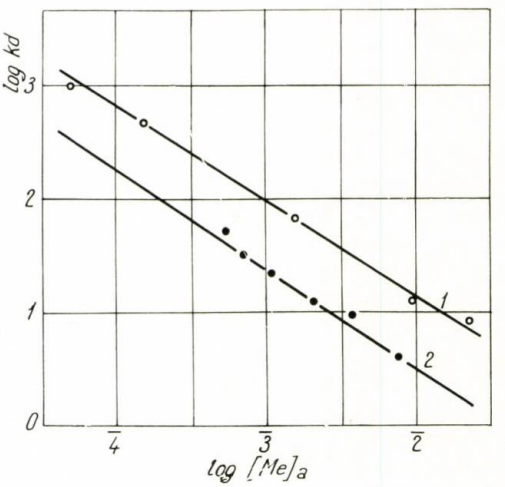


Fig. 8. Variația distribuției în funcție de concentrația metalelor din faza apoasă la echilibru în coordonate logaritmice.

Nr.	M.HX	$M.H_2SiF_6$	Me	g/l	α
1	0,88	1,0	In	var.	—0,8
2	0,88	1,0	Sn	var.	—0,8

Coeficientul real de distribuție redefinit va avea forma:

$$K_d' = \frac{[Me^{+n}]_0}{\left[\frac{Me^{+n}}{y}\right]^{\frac{1}{y}}} = Kd\,\frac{[Me^{+n}]_a^{\frac{y-1}{y}}}{\left[\frac{1}{y}\right]^{\frac{1}{y}}} \cdots \quad (7)$$

iar constanta de echilibru al reacției va avea forma:

$$K_{ech} = \frac{[(m-n)\,HX.MeXn]_0 \cdot [H^+]_a^n}{\left[\frac{Me^{+n}}{y}\right]_a^{\frac{1}{y}} \cdot [H_2X_2]_0^{\frac{m}{2}}} = K_d'\,\frac{[H^{+n}]_a^n}{[H_2X_2]_0^{\frac{m}{2}}} \cdots \quad (8)$$

Combinînd cele două relații se obține următoarea relație logaritmică a distribuției:

$$\log K_d = \log K_{ech} + \frac{m}{2}\log [H_2X_2]_0 + np\,H + \frac{1}{y}\log\frac{1}{y} - \frac{y-1}{y}\log [Me]_0 \quad (9)$$

Dacă $y = 1$, relația (8) se reduce la relația (3) cînd $y > 1$, K_d experimental este mai mic decît cel real, ca urmare a unor asocieri. Dacă $y < 1$, valoarea lui K_d crește, ceea ce este în contradicție cu rezultatele experimentale.

Determinarea lui y s-a făcut prin reprezentarea grafică a relației (9), diferențiate în anumite condiții constante de aciditate și de concentrație de solvent, în raport cu concentrația cationilor din soluția inițială:

$$\left[\frac{\partial \log K_d}{\partial \log [Me]_a}\right]_{[H_2X_2]_0\,[H^+]_a} = -\frac{y-1}{y} \qquad (10)$$

Reprezentarea grafică a acestei relații este redată în figura 8, iar panta acestor curbe pentru extracția In și Sn are valoarea cuprinsă între — 0,75 și — 0,8. Valoarea calculată a lui y este cuprinsă între 4 și 5, ceea ce indică o asociere a cationilor din faza apoasă.

Discuții

În lucrările experimentale s-a menținut constantă tăria ionică a fazei apoase prin adaosul de $NaNO_3$ care să compenseze variația domeniului de concentrații ale metalelor studiate. Acest lucru a permis ca în calcule să se folosească concentrațiile molare în locul coeficienților de activitate a ionilor din soluții.

Totuși, în calcule au intervenit anumite erori din cauza concentrațiilor mari ale metalelor utilizate în soluții.

Pe lîngă aceasta, expresia generală (9), care se referă la calculul coeficientului de distribuție în raport cu concentrația acidului organic, cu pH-ul și cu includerea unui termen pentru asocierea cationilor din faza apoasă, nu ține seama și de apariția unor specii hidrolizate a cationilor și de interacțiunea dintre solventul organic și aceste specii metalice din faza apoasă. Acești factori ar putea fi grupați într-un nou termen, care să determine o scădere și mai accentuată a lui K_d.

S-a observat, mai ales în cazul extracției indiului, că, deși procesul decurge printr-o reacție de tip ionic, viteza de reacție este foarte mare, iar timpul pentru realizarea echilibrului este mai mic de 3 min. Reacția de schimb are loc la interfața de separare și, mai ales în faza apoasă, fiind pusă în evidență prin apariția unor protuberanțe albicioase ce se propagă din aproape în aproape sau prin adevărate explozii. S-a putut urmări cu ochiul liber apariția unei turbulențe interfaciale (efectul Marangoni) cauzate de un gradient al concentrației, respectiv un gradient longitudinal al tensiunii interfaciale și care încetează în scurt timp după ce s-a propagat în toată faza apoasă.

Literatura de specialitate [2, 5] arată că agenții activi de extracție de tipul schimbătorilor lichizi de ioni acționează sub formă dimerică producînd complecși de metale solubili în faza organică sub forma nHX · MeXn, adică un monomer metalic disolvatat. Mecanismul extracției implică, deci, reacția fosfatului dimeric cu ionul metalic, pentru a forma inele deosebit de stabile de compuși chelați din opt membri.

S-a presupus că există totuși, o polimerizare a complecșilor în faza organică și s-a calculat K_d din datele experimentale obținute de autori. Valorile obținute prin metoda grafică pentru gradul de polimerizare au fost subunitare, ceea ce a dus la creșterea lui K_d în contradicție cu datele experimentale.

Din analiza unui extract organic saturat cu o soluție de $InCl_3$ a rezultat că raportul stoichiometric dintre atomii de In și de P este aproximativ de 1 : 5. Acest rezultat, împreună cu valorile coeficienților deduși din pantele reprezentărilor grafice pentru indiu, a permis stabilirea următoarei relații:

$$\frac{1}{5}\left[In^{+\,2,5}\right]_5 + \frac{5}{2}\left[H_2X_2\right] \rightleftharpoons 2\left[2{,}5\,HX \cdot In\,X_{2,5}\right]_{0,5} + 2{,}5\left[H^+\right] \cdots \qquad (11)$$

care stă la baza mecanismului de extracție a indiului cu acizi organofosforici. Relații similare se pot deduce și pentru celelalte metale studiate.

Rezultatele acestui studiu de distribuție a unor metale între două faze nemiscibile au fost aplicate practic la elaborarea unei tehnologii noi de prelucrare a unui electrolit epuizat de la rafinarea electrolitică a plumbului brut în mediu de H_2SiF_6, prin procedeul extracției lichid-lichid [19], care va fi descris într-un alt articol.

Concluzii

S-a studiat echilibrul de distribuție a In, Zn, Pb și Sn între o fază apoasă de H_2SiF_6 și o fază organică de HDEHP în petrol lampant, la diverse valori ale acidității și în funcție de timpul de contact al fazelor, de concentrația inițială a metalelor și a agentului de extracție, și s-au stabilit următoarele:

— Echilibrul de extracție se realizează la un timp de contact al fazelor de 3 min, pentru In, 30 min pentru Pb și Zn și 50—60 min pentru Sn. Condițiile cinetice de formare sau de descompunere a complecșilor extractibili permit separarea metalelor unul de celălalt.

— Coeficienții de distribuție cresc cu concentrația solventului și scad cu aciditatea și cu concentrația metalului. În general, pentru In și Sn, valoarea lui $K_d \gg 1$, iar pentru Zn și Pb $K_d \ll 1$, ceea ce permite separarea lor.

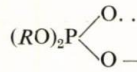
— Numărul molilor de solvent m, necesari solvatării și extracției speciilor, corespund în general cu valența liberă n a speciei metalice; valorile au fost calculate grafic din mărimea pantelor din diagramele logaritmice trasate pe baza mecanismului extracției prin schimb ionic.

— Scăderea distribuției Kd cu creșterea concentrației metalelor din faza apoasă a fost explicată prin apariția unui grad de asociere a complexului metalic din faza apoasă ($y = 4$ la 5).

Notații

Me^{+n} — un cation metalic de valență, n;
HX — un acid alchilfosforic, monomer;
H_2X_2 — un acid alchilfosforic, dimer;
HDEHP — acidul di-(2-etilhexil) fosforic;

$(RO)_2$ P(O) OH, monomer

$(RO)_2P$  $P\,(OR)_2$, dimer;

sau:

R — radicalul organic $C_8\ H_{17}O$;
X^- — anionul alchilfosforic $(RO)_2PO_2^-$;
n — numărul valenţelor libere ale metalului;
m — numărul total de moli de agent de extracţie (HDEHP) necesar reacţiei de schimb sau solvatării complexului;
$\frac{m}{2}$ — numărul dimerilor de solvent;
[ ] — concentraţia, moli/l;
K_d — coeficientul sau constanta de distribuţie a unui metal între două faze lichide;
K_{echil} — constanta de echilibru a reacţiilor de extracţie a unui metal;
M — molaritate, mol/l;
N — normalitate, echiv/l;
y — gradul de asociere sau de polimerizare a speciilor extractibile;
α — panta curbei;
var — variabile;
indici: a — faza apoasă sau rafinat;
o — faza organică sau extract;
i — iniţial;
f — final.

Bibliografie

1. Blake, C. A., Baes, C. F. şi Brown, K. B. Proc. 2-nd Int. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, United Nations, 25, 1958, P. 1550 U.S.A. p. 289–298.
2. Baes, C. F. Jr. J. În: Inorg, Nucl. Chem. **24,** 1962, p. 707—720.
3. Ghindin, L. M. Ter-Oganesov, N. A. şi Zagarskaia, N. I. În: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **53,** nr. 3, 1958, p. 445.
4. Fomin, V. V. Himia Extracţionnih Proţessov Atomizdat, 1960.
5. Fletcher, A. W. şi Flett, D. S. În: J. Appl. Chem., **14,** nr. 6, iun., 1964, p. 250–255.
6. Ghindin, L. M., Bobikov, P. I. şi Kauba, E. F. În: Izv. Sib. Akad. Nauk. S.S.S.R. nr. **10,** oct. 1961, p. 355–366.
7. Cliford, J. I. În: Chem. Eng., **72,,** nr. 14, iul. 1965, p. 101–106.
8. Coleman, C. F., Brown, K. B., Morre, J. G. şi Allen, K. A. Proc. 2-nd United Nations Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, **28,** 1958, p. 278.
9. Levin, I. S. şi Mihailov, V. I. În: Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **138,** nr. 6, 1961, p. 1392–1394.
10. Levin, I. S. În: J. Prikl. Him. nr. 11, noiemb. 1962, p. 2368–2379.
11. Cornea, A. şi Segărceanu, T. În: Rev. Chim. **15,** nr. 12, dec. 1964, p. 723–729.
12. Cornea, A şi Segărceanu, T. În: Rev. Chim., **16,** nr. 10, oct. 1965, p. 489–493.
13. Levin, I. S., Satalova, A. A., Azarenko, T. G., Vorşina, I. A. şi Burtovaia, N. A. XXith Intern. Congr. of Pure and Applied Chemistry, U.R.S.S., Moscova, 12–18 iul. 1965.
14. Freni, E. În: La Metallurgia Italiana, **60,** nr. 3, mart. 1968,2, p. 67.–68.
15. Schreiter, W. Seltene Metalle, Cap. Indium. **2,** 1962, p. 19–67.
16. Laskorin, N. B. şi Smirnov, V. F. În: Prikl. Himii, nr. 10, 1960, p. 2170–2179.
17. Habashi, F. În: J. Inorg. Nuclear Chem. **13,** 1959, p. 125–137.
18. Peppard, D. F. Masson, G. W., Maier, J. L. şi Driscoll, W. J. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **4,** nr. 5/6, 1957, p. 327, 334 şi 335.
19. Segărceanu, T., Cornea, A. şi Mercea, V. Procedeu de obţinere a indiului şi staniului din plumb brut. Brevet R.S.R. 48914, 30. 09. 1966.

L. Baraf

CRITERII ȘTIINȚIFICE ȘI EMPIRISM ÎN ALEGEREA SISTEMELOR DE AMESTECARE

Alegerea celui mai potrivit sistem de amestecare presupune o activitate coordonată a inginerului mecanic proiectant și a inginerului chimist, pentru soluționarea justă a următoarelor probleme:

— Indeplinirea integrală a rolului funcțional, și anume:

a) alegerea agitatorului și sistemului de amestecare care asigură scopul dorit în cel mai scurt timp și cu un consum minim de energie;

b) stabilirea parametrilor optimi de funcționare a unui anumit tip de agitator, pentru realizarea deziderateloor de la punctul *a*;

c) găsirea momentului cel mai propice pentru întreruperea agitării, astfel încît să se obțină un grad de amestecare acceptabil și totodată un consum rațional de energie.

— Siguranța în exploatare care presupune:

a) asigurarea unei funcționări de lungă durată și în condiții de rezistență mecanică și la coroziune, a unor deformații în limite admisibile, a funcționării silențioase fără șocuri sau vibrații și în condiții de stabilitate;

b) asigurarea etanșeității;

c) evitarea uzurii premature.

Inginerul mecanic proiectant trebuie să aleagă o serie întreagă de soluții pentru a asigura și ușurința execuției, o repartizare cît mai uniformă a eforturilor unitare, cheltuieli minime de fabricație și exploatare, respectarea standardelor în vigoare, ușurința în transport etc., soluții a căror analiză, însă, nu face obiectul lucrării prezente. . .

La problemele legate de asigurarea unei eficiențe ridicate s-a încercat să se răspundă prin recomandări ca în lucrările lui Munteanu [1], Rushton [2], Gretton [3], Weber [4], Dutton și alții [5], Killy [6], făcute pe baza experienței existente în proiectarea dispozitivelor de amestecare și prin încercarea de găsire a unor criterii raționale de evaluare a eficacității procesului de amestecare. Încercarea de rezolvare științifică a problemei a fost diferită, în funcție de modul în care s-a abordat problema eficacității.

Astfel, de găsirea momentului optim de întrerupere a procesului de amestecare se ocupă în lucrările lor Kafarov [7], Blasinski [8]. Pentru rezolvarea problemei alegerii sistemului optim de amestecare au încercat să găsească criterii generale Chapman și Holland [9], Van de Vusse [10], Johnson [11]. O încercare de a da un răspuns care să cuprindă alegerea atît a sistemului de amestecare, cît și a parametrilor optimi de funcționare a acestuia, este făcută și într-o lucrare a autorilor [12].

Fără a ne dezice de convingerea că viitorul este al unor criterii științifice de alegere a sistemelor de amestecare, de găsire a unei legități în desfășurarea fenomenelor care au loc în recipientul de amestecare [13], nu se poate trece cu vederea că toate soluțiile raționale, cu o bază științifică, sînt însoțite de un număr restrîns de verificări practice publicate. Numărul mare de verificări practice rămîne, se pare, un bun netransmisibil al unor firme constructoare de dispozitive de amestecare.

În ceea ce privește comportarea în exploatare, modelarea în laborator a fenomenelor este deosebit de anevoioasă, aproape singura cale de obținere a informațiilor rămânînd supravegherea instalațiilor existente.

În cele ce urmează, pe baza experienței în execuție, a unor observații proprii sau verificări efectuate în laborator și pe baza unor date privind comportarea în exploatare a sistemelor de amestecare, se va încerca să se cristalizeze cîteva îndrumări utile, care să țină seama atît de deziderateloe proiectanților tehnologi chimiști, cît și de cele ale inginerilor proiectanți mecanici.

Recipientul de amestecare

Geometria recipientului are o influență determinantă asupra eficacității sistemului de amestecare. În general, forma cilindrică este avantajoasă formei paralelipipedice a recipientului. Pe de altă parte, însă, din punctul de vedere al execuției, forma paralelipipedică a recipientului de amestecare înseamnă ușurință în realizare, și un preț de cost mai scăzut. Astfel, din analiza comparativă a prețurilor de catalog ale unor recipiente fabricate în R.S.R. și supuse la presiune hidrostatică, cu volumul de 6 m^3, rezultă un preț cu 15% mai mic pentru recipientele paralelipipedice.

Observarea modului de dispariție a culorii în timpul amestecării [12] arată faptul că, la viscozități de peste 20 cP în colțurile recipientului paralelipipedic se formează zone neamestecate. Slaba circulație a fluidului în zonele de colț constituie o cauză a înrăutățirii eficacității.

La viscozități apropiate de ale apei, nu au apărut zone neamestecate la periferie, culoarea dispărînd uniform de la fund spre suprafața lichidului de amestecat.

Înrăutățirea condițiilor de amestecare la colțuri, o dată cu creșterea viscozității, poate fi compensată prin realizarea unor recipiente paralelipipedice cu pereți racordați (fig. 1. *b*), al căror preț de execuție este sensibil apropiat de cel al celor fără racordare. (fig. 1 *a*).

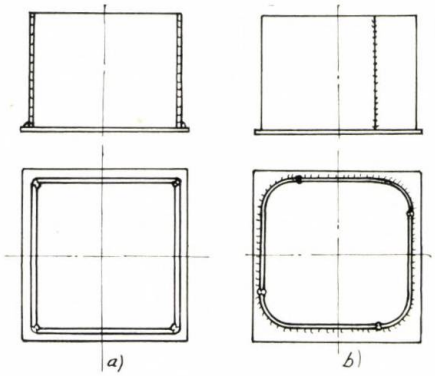


Fig. 1.

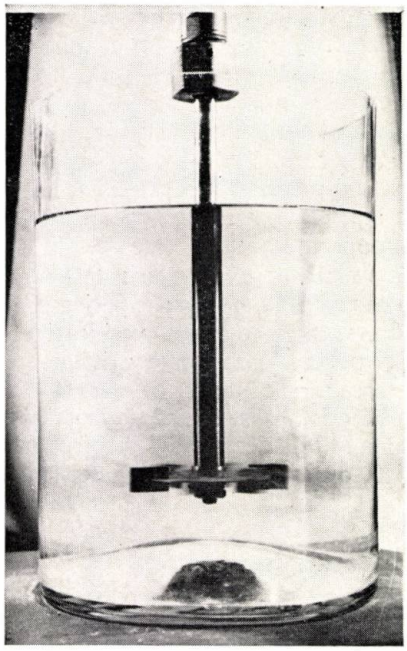


Fig 2.

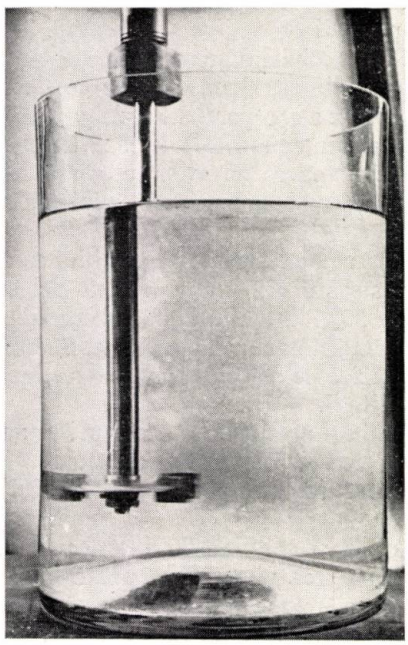


Fig. 3.

O eventuală scumpire a utilajului datorită introducerii unei operații suplimentare de îndoire la abkant, în vederea realizării racordării, este compensată de înlocuirea sudurii de colț, care dă deformații mari, cu sudură cap la cap, la îmbinarea pereților laterali și, deci, de o reducere a manoperei pentru îndreptare, în vederea asigurării condițiilor de planeitate. De asemenea, sudura cap la cap permite utilizarea mai eficientă a unor procedee de sudare de mare productivitate (sudura automată, sudura în mediu de CO_2).

Așezarea excentrică a agitatorului

Amplasarea dispozitivului de amestecare central în recipiente cilindrice, astfel încît axa arborelui amestecătorului să coincidă cu axa de simetrie a recipientului, duce la apariția pîlniei centrale. Și la recipientele cilindrice fără șicane s-a pus în evidență existența unei zone neamestecate, însă de forma unui dop central, a cărui axă de simetrie coincide cu axa de simetrie a recipientului de amestecare [14].

Pentru evitarea acestei situații nedorite, care are ca efect o înrăutățire a eficacității, se poate recurge la așezarea excentrică a dispozitivului de amestecare în recipient. Soluția nu duce la înlăturarea completă a dopului central de fluid neamestecat (fig. 3), a cărui axă continuă să coincidă cu axa recipientului de amestecare. Crearea unei asimetrii în circulația fluidului în recipient are, însă, ca efect o dispariție mult mai rapidă a dopului central și duce, prin urmare, la o mărire a eficacității [12]. Inginerul tehnolog va opta, desigur, pentru soluția mai avantajoasă, cu agitator excentric față de axa recipientului de amestecare.

Se atrage atenția, însă, că montajele excentrice ridică probleme pentru inginerul proiectant mecanic, deoarece crearea, în aceste cazuri, a unui dezechilibru hidraulic duce la apariția unor forțe radiale suplimentare, care au drept consecință apariția unor bătăi puternice ale arborelui dispozitivului de amestecare, atunci cînd nu este montat un lagăr suplimentar pe fundul recipientului de amestecare.

Aceste bătăi îngreuiază realizarea etanșării arborelui dispozitivului de amestecare și au o influență dăunătoare asupra suporților și transmisiilor cu roți dințate ale acționării. Bătăile sînt mult mai pronunțate în cazul agitatoarelor-turbină montate excentric, în timp ce la utilizarea agitatoarelor-elice bătăile sînt atenuate, utilajul putînd funcționa și fără lagăr suplimentar.

Se cuvine a se face o analiză judicioasă, de la caz la caz, a alegerii așezării excentrice a agitatorului, deși soluția este avantajoasă din punctul de vedere al eficacității, deoarece lagărele de fund sînt adesea nerecomandabile din cauza coroziunii și eroziunii puternice. În cazul lipsei unei detensionări sau al unei detensionări executate defectuos, pot apărea deformații în timp, cu influență negativă asupra funcționării corecte a lagărului montat pe fundul recipientului. De asemenea, trebuie să se țină seamă că accesul la lagărul de fund, în vederea reparațiilor, este mai greoi și presupune golirea completă și aerisirea recipientului.

Pentru obținerea unei funcționări liniștite, fără lagăr montat pe fundul recipientului, se poate utiliza

un inel stabilizator montat sub agitatorul turbină (fig. 4.).

Fără a putea înlocui întotdeauna lagărul de fund, această soluție mărește stabilitatea sistemului, fiind propusă pentru a asigura funcționarea silențioasă. Soluția este recomandabilă, în special, în cazul unei goliri, sau al unei umpleri laterale a recipientului de amestecare, cînd dezechilibrul hidraulic, cumulat cu insuficiența echilibrării, poate duce la vibrații cu efecte nedorite.

Utilizarea șicanelor

O altă modalitate de a evita apariția dopului central, de fluid neamestecat, de a realiza o circulație avantajoasă a fluidului în recipientul de amestecare, este utilizarea unor șicane fixate pe pereții laterali ai recipientului de amestecare.

În cele ce urmează vor fi făcute doar cîteva observații privind influența acestora asupra dispozitivului de amestecare și asupra eficacității amestecării.

Observațiile făcute prin metoda dispariției culorii au arătat că pentru recipientul de amestecare cilindric cu $D = 210$ mm și la utilizarea a patru șicane echidistante cu $b = 1/10\ D$, așezate radial, influența acestora asupra eficacității și consumului de putere rămîne practic neschimbată, la depărtarea lor pînă la o distanță de 4 mm de peretele recipientului de amestecare.

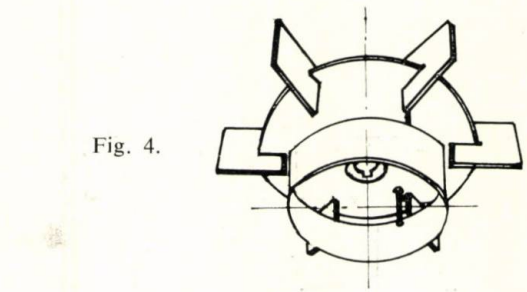
O dată cu înclinarea șicanelor față de direcția radială, efectul acestora se face din ce în ce mai puțin simțit. La turația de 40 rot/min și în cazul utilizării agitatorului-turbină cu $d = 76$ mm, și $h = 38$ mm în recipientul cu $D = 210$ mm, și $H = 210$ mm pentru amestecarea apei distilate, și a studiului amestecării prin metoda dispariției culorii, se observă că la un unghi de 45° se conturează deja dopul central neamestecat. Acesta devine din ce în ce mai pronunțat, pe măsura creșterii unghiului α, mărindu-se totodată și durata de timp pînă la dispariția tentei de culoare. Pentru unghiul α de 45°, durata de timp de la injectarea soluției pînă la dispariția completă a culorii este de 130 s, față de 92 s în cazul șicanelor așezate radial și 225 pentru $\alpha = 90°$ sau în cazul recipientului fără șicane.

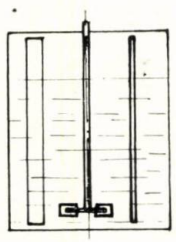
O dată cu creșterea viscozității peste 500 cP efectul șicanelor asupra consumului de putere devine neglijabil. Ele duc, însă, la înrăutățirea eficacității, deoarece se creează zone neamestecate, lipsite de circulație, în spatele acestora.

Ținînd seamă de utilitatea montării șicanelor din considerente tehnologice, este necesar totodată a se avea în vedere că șicanele măresc gradul de neregularitate a mișcării de rotație a agitatorului, ducînd la amplificarea vibrațiilor flexionale. Existența vibrațiilor flexionale, care se face de altfel simțită și la unele sisteme de amestecare fără șicane, necesită luarea unor măsuri speciale pentru atenuarea lor. În acest scop se propune utilizarea cuplajelor elastice cu arc șerpuit (fig. 6), care pot fi folosite de la puteri mici, de 0,5 cP pînă la puteri de 30 000 cP. Arcurile șerpuite sînt executate din oțel aliat cu rezistența la rupere de peste 150 kgf/mm^2.

Datorită faptului că arcurile lucrează la început ca arcuri lamelare cu caracteristică constantă, și apoi în măsura încărcării, rigiditatea devine variabilă, se produce o bună amortizare a vibrațiilor.

Fig. 4.





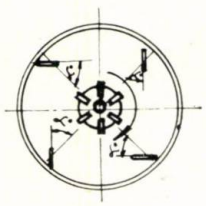


Fig. 5.

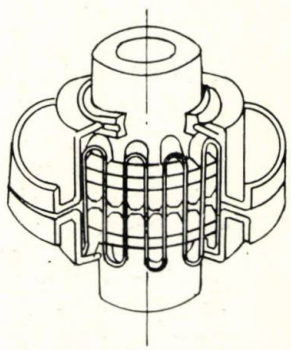


Fig. 6.

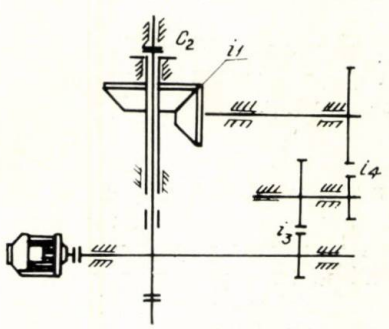


Fig. 7.

Turația

Alegerea unei turații ridicate duce, de obicei, la intensificarea procesului de amestecare, la simplificarea sistemului de reducere a turației, la mărirea randamentului. La turații ridicate, însă, problema influenței negative a deformațiilor arborelui dispozitivului de amestecare și a vibrațiilor asupra sistemelor de transmisie cu roți dințate devine acută. Pentru ca deformațiile arborelui să nu fie transmise angrenajelor, se recomandă soluția cu arbore tubular intermediar, soluție adoptată la unele capete de acționare tipizate. Mișcarea de rotație este transmisă de la motorul electric prin intermediul perechilor de

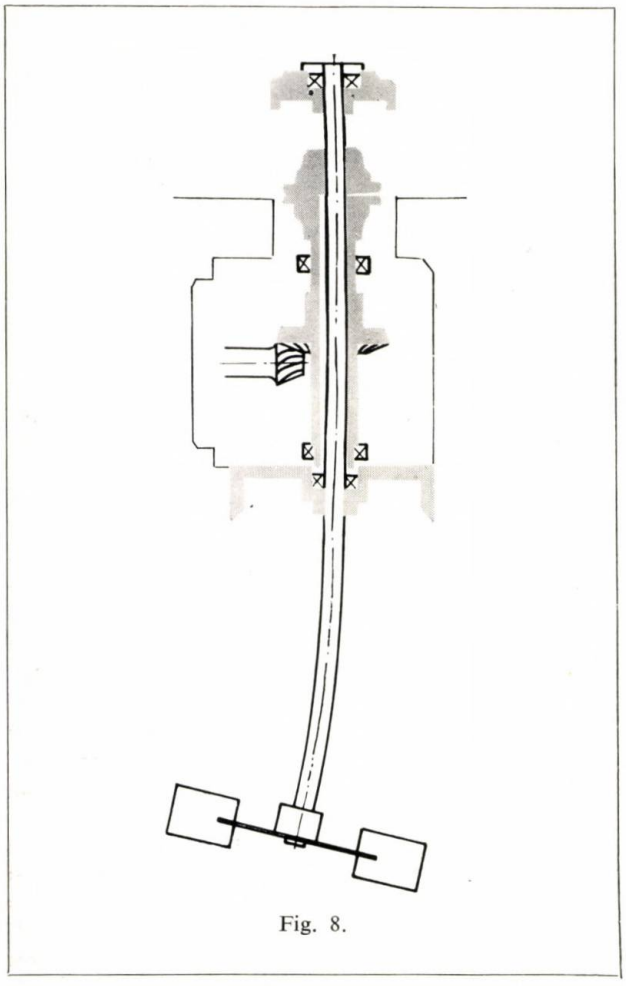


Fig. 8.

roți dințate i_3, i_4, i_1, la arborele tubular și apoi de la aceasta, prin cuplajul elastic C_2, arborelui dispozitivului de amestecare (fig. 7).

După cum se vede în figura 8, deformațiile arborelui dispozitivului de amestecare, prezentate intenționat exagerat, nu influențează funcționarea roților dințate ale sistemului de reducere a turației.

Pentru evitarea vibrațiilor și pentru amortizarea lor, în special cînd se trece prin turația critică, la utilizarea arborilor elastici se recomandă introducerea după arbore a unui cuplaj cu lamele șerpuite sau, pentru serii mai mari de utilaje, a unui amortizor de vibrații acordat [16].

Modificarea proprietăților fizice ale fluidului din recipient în timpul amestecării

În cazul în care proprietățile fizice ale fluidului din recipient variază în timpul amestecării, cu consecințe apreciabile asupra consumului de putere, devine necesară utilizarea unor transmisii hidraulice sau, eventual, a unor transmisii mecanice dimensionate pentru cazul cel mai defavorabil. Ambele soluții sînt, însă, costisitoare.

Utilizarea unui agitator-turbină cu paletele curbate spre înapoi față de sensul de rotație asigură consumuri de putere reduse și cupluri reduse de pornire la fluide vîscoase și nenewtoniene.

Considerînd capacitatea de pompare ca raportul dintre conținutul de lichid din recipient și timpul necesar ca acesta să treacă prin zona agitatorului, se poate afirma că: acest tip de agitator prezintă avantajul reducerii capacității de pompare pe măsura creșterii presiunii.

La fluidele la care proprietățile fizice variază în timpul procesului de amestecare, va varia și capacitatea de pompare, astfel că necesarul de putere va rămîne relativ constant și s-ar putea renunța la transmisii costisitoare cu viteză variabilă sau supradimensionate.

Partea experimentală

Observațiile de laborator au fost efectuate pe un dispozitiv de amestecare prevăzut cu un motor electric de acționare de 0,6 kW. Prin intermediul unui sistem de reducere a turației și cu ajutorul unor roți de schimb, au fost obținute la arborele agitatorului turații cuprinse între 20 și 220 rot/min. S-au utilizat recipiente de sticlă cilindrice cu diametrul de 210 mm și paralelipipedice cu dimensiunile 100 × 200 × 280 mm. Pentru studierea fenomenelor care au loc în recipientele de amestecare a fost folosită atît metoda împrăștierii unui colorant, cît și metoda dispariției culorii [14].

Prima metodă se bazează pe observațiile efectuate la împrăștierea unui colorant la distanța de 50 mm deasupra agitatorului, în apropierea arborelui recipientului de amestecare.

Metoda dispariției culorii presupune injectarea unei soluții acide la peretele recipientului de amestecare, în care se află o soluție cu caracter bazic, colorată uniform în roșu-violet, cu împrăștierea în prealabil a cîtorva picături de fenolftaleină. Soluția acidă, de obicei mai grea, se lasă la fundul recipientului și apoi, pe măsură ce se împrăștie în recipient, neutralizează soluția bazică, care are drept efect dispariția culorii. Petele de culoare rămase pun astfel în evidență zonele neamestecate.

Notații folosite

- b — lățimea șicanelor.
- d — diametrul agitatorului.
- D — diametrul recipientului de amestecare.
- H — înălțimea lichidului în recipientul de amestecare.
- h — distanța de la agitator la fundul recipientului de amestecare.
- α — unghiul dintre lamela șicanei și raza recipientului de amestecare care trece prin axa de simetrie a acesteia.

Bibliografie

1. Munteanu, M. În: Rev. de Chimie București, **19,** 1966, p. 159.
2. Rushton, J. H. În: Chem. Eng. Progress **50,** 1964, p. 587.
3. Gretton, A. T. În: Chem. Eng. **7,** 1964, p. 145.
4. Weber, A. P. În: Chem. Eng. nr. **25,** 1964, p. 169.
5. Dutton, H. W., Leedon, R. P., Mac Leod, I. și Moroz, P. J. În: Chem. Eng. **65,** nr. 12, 1958.
6. Killy, F. În: Chemical Products, **17,** 1954, p. 144.
7. Kafarov, V. V. Procese de amestecare în medii lichide, Gozhimizdat Moscova, 1949.
8. Blasinski, H. În: Przemysl Chemiozni, **39,** 1960, p. 768.
9. Chapman, F. S., Holland, F. A. În: Trans. Ins. Chem. Engineers, **43,** 1965 p. 131.
10. Van de Vusse, J. G. În: Chem. Eng. Sci. **10,** 1955, p. 176 și 201.
11. Johnson, R. T. În: Ind. Eng. Chem. Proces Design and Development, **6,** nr. 3, 1967, p. 340.
12. Baraf, L. Amestecarea fluidelor newtoniene și nenewtoniene. Teză de doctorat. Inst. Politehnic — București, 1968.
13. Baraf, L. Studii și cercetări de chimie, **18,** nr. 8, 1970, p. 833.
14. Baraf, L. În: Rev. de Chimie, București, **19,** 1968, p. 468.
15. Sterbacek, Z., și Tausk, P. Amestecarea. Ed. tehnică, București, 1969, p. 313.
16. Harris, C. și Crede, C. Șocuri și vibrații. Ed. tehnică, București, **I,** 1968, p. 209 și IV. 1969, p. 39.
17. Manea, Gh. Organe de mașini, Ed. tehnică, București, **I,** 1970, p. 26, și **II,** 1958, p. 119.

★ ★ ★

S. Călin și R. Seewaldt

DESCOMPUNEREA ACETILENEI SUB FORMĂ DE DEFLAGRAȚIE ȘI DETONAȚIE

Acetilena este un gaz care în anumite condiții poate să se descompună violent prin deflagrație sau detonație, ceea ce poate duce la avarii și accidente. Comportarea acetilenei în timpul descompunerii, respectiv propagarea undei de descompunere, depinde de modul în care are loc aprinderea, de condițiile inițiale și, în special, de presiunea gazelor, dimensiunile vaselor sau raportul dintre lungimea și diametrul vasului sau al conductei. De multe ori, în special în conducte lungi, descompunerea acetilenei începe ca deflagrație, pentru a trece apoi în detonație. Cînd descompunerea acetilenei are loc în acest mod, pot lua naștere presiuni deosebit de mari. Din această cauză este important să se cunoască condițiile care favorizează acest mod de descompunere, pentru a se putea preveni accidentele și avariile de proporții mai mari. Deflagrația se propagă prin masa gazului neaprins cu o viteză mai mică decît cea a sunetului. Această viteză de propagare crește o dată cu densitatea, temperatura și turbulența gazelor nearse. Deoarece, însă, acești parametri tind să crească pe măsură ce explozia avansează, viteza de propagare tinde să crească și ea în mod continuu. În cursul deflagrației acetilenei într-un volum constant, la o presiune cuprinsă între 1 și 5 ata și fără pierdere de căldură, presiunea crește de 11,5 pînă la 11,9 ori față de presiunea inițială. Bineînțeles, acest raport de creștere a presiunii este valabil numai pentru un vas cu dimensiuni care să nu facă posibilă transformarea deflagrației în detonație.

Trebuie reținut faptul că, uneori, într-o țeavă lungă și de diametru relativ mic, deflagrația nu se propagă cu o viteză mereu crescîndă, ci se menține la o viteză constantă, lentă, care pare să fie în funcție de presiunea și temperatura inițială a gazului. Presiunea minimă a acetilenei la care deflagrația se poate propaga printr-o conductă lungă, în funcție de diametrul acesteia, este reprezentată prin curba *a* din figura 1. Această curbă se bazează pe rezultatele obținute la experimentări cu conducte atît de lungi, încît lungimi mai mari nu ar fi influențat în mod esențial rezultatele obținute.

În cazul unei detonații, unda de descompunere se propagă prin masa de gaz nearsă cu o viteză de cîteva ori mai mare decît cea a sunetului (pînă la 3 000 m/s). Există o mare diferență între presiunea gazelor arse și a celor nearse. Această discontinuitate a presiunii are loc chiar în frontul de atac al flăcării.

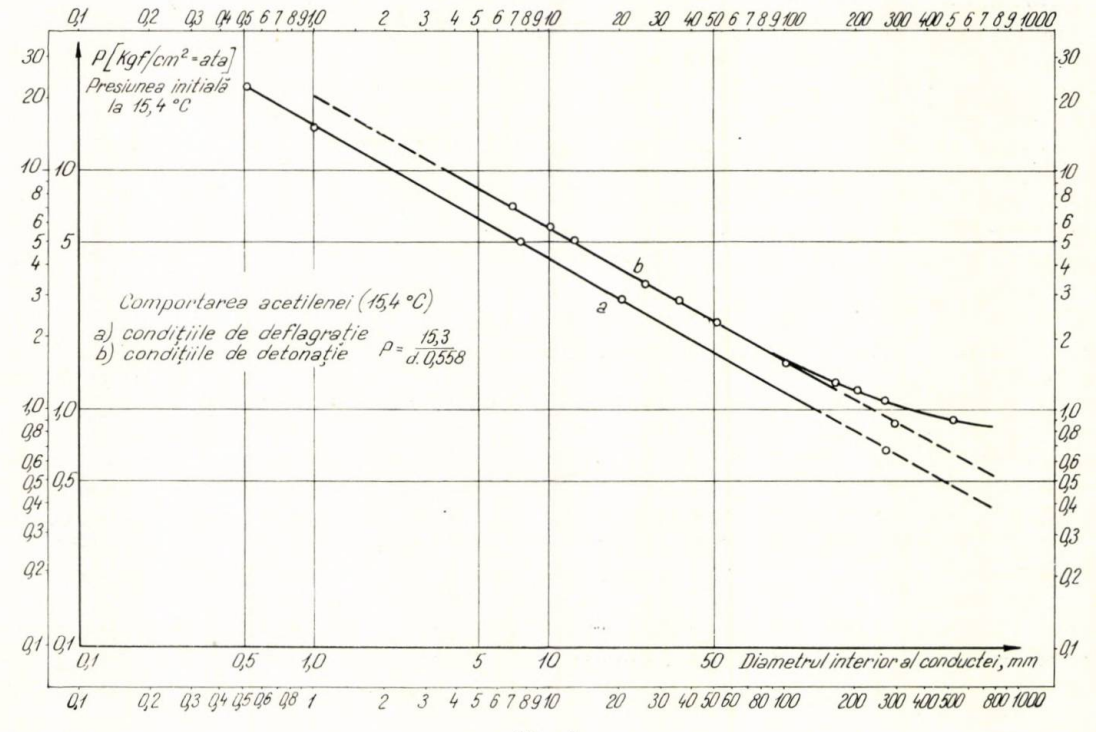


Fig. 1.

Unda de șoc ce caracterizează detonația este complet deosebită de creșterea presiunii în cazul deflagrației, unde presiunea gazelor arse și a celor nearse crește în același timp. În ceea ce privește valoarea presiunii undei de șoc ce se propagă prin masa gazului

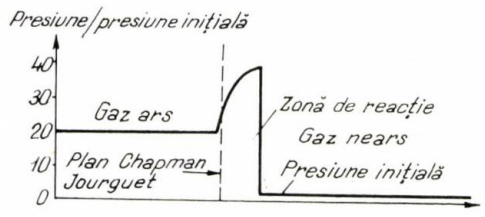
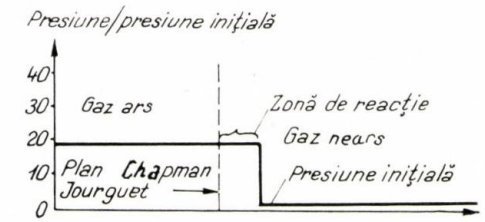


Fig. 2.



Fig, 3.

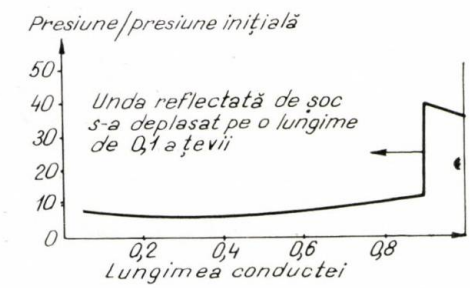


Fig. 4.

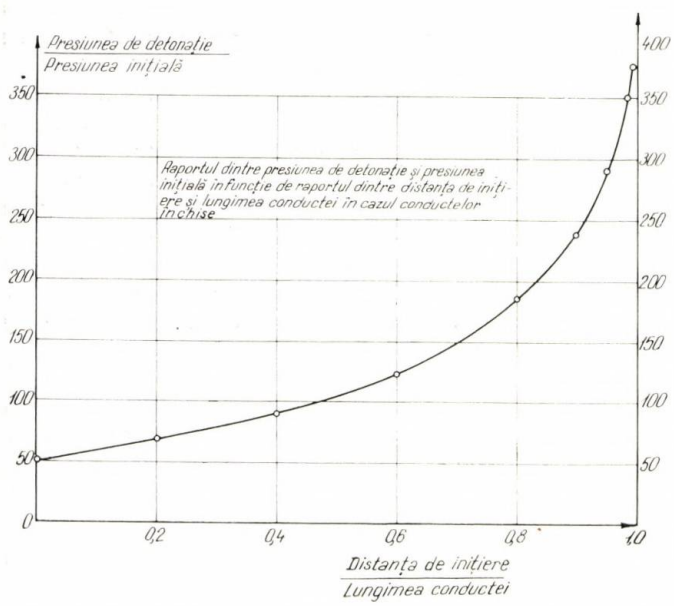


Fig. 5.

nears în fața zonei de reacție, aceasta nu s-a stabilit încă definitiv. După unele cercetări, alura curbei presiunilor în cazul detonației este aceea reprezentată în figura 2. După alte cercetări, alura curbei presiunilor este cea reprezentată în figura 3. Din compararea acestor două curbe reiese că diferența esențială dintre ele o reprezintă numai presiunea din zona de reacție.

În cazul cînd gazele deplasate înainte de unda de detonație întîlnesc un obstacol, ca, de exemplu, capătul închis al țevii, presiunea lor crește și o undă de șoc este reflectată înapoi spre punctul de origine (fig. 4).

Presiunea maximă dezvoltată de reflectarea unei unde de detonație la capătul închis al unei conducte este de aproximativ 40 de ori mai mare decît presiunea inițială a gazului. Pe măsură, însă, ce unda de șoc reflectată se deplasează spre capătul deschis al conductei, presiunea de la punctul de reflecție scade repede. Scăderea de presiune este mai rapidă într-o conductă scurtă decît într-una lungă, unde presiunea de la extremitatea închisă se menține aproape de valoarea maximă un timp destul de îndelungat, ceea ce mărește pericolul de distrugere. Într-o conductă scurtă, presiunea poate să scadă atît de rapid, încît efectul distructiv să fie mult redus, datorită faptului că pentru un interval foarte scurt de timp oțelul rezistă la o solicitare care depășește cu mult rezistența materialului determinată static.

În cazul descompunerii acetilenei în două trepte (cascadă), adică atunci cînd deflagrația se transformă în detonație, pot apărea presiuni mari, dacă o mare parte a gazului a fost descompusă în faza de deflagrație. Valoarea acestei presiuni se poate determina cu ajutorul curbei din figura 3 dacă se cunoaște raportul dintre distanța de descompunere prealabilă detonației și lungimea conductei. De exemplu, dacă descompunerea se propagă sub formă de deflagrație pînă la 2/10 din lungimea țevii, iar de aici se transformă în detonație, presiunea gazului ajunge la valori de 67,5 ori mai mari decît presiunea inițială. Dacă, însă, deflagrația se transformă în detonație abia după ce a parcurs 8/10 din lungimea țevii, presiunea va fi de 180 de ori mai mare decît presiunea inițială. Deci, efectul de cascadă poate duce la presiuni finale de explozie mult mai mari decît deflagrația directă (de 11,5 ori) sau detonația directă (de 50 ori). Probele experimentale au demonstrat că efectul de cascadă apare mai ales atunci cînd acetilena se aprinde în conducte cu dimensiunile celor utilizate în mod obișnuit în instalații.

Observațiile au arătat că, în punctul de trecere de la deflagrație la detonație, adică după ce flacăra a parcurs o distanță prealabilă, flacăra face un salt discontinuu înainte. Se pare că frontul de detonație se formează în gazele nearse la o distanță oarecare de flacăra de deflagrație. Această nouă flacără avansează mai întîi cu o viteză mai mare decît viteza obișnuită de detonație. Curînd, însă, viteza scade la cea obișnuită, pentru a se menține apoi constantă pînă la extremitatea conductei.

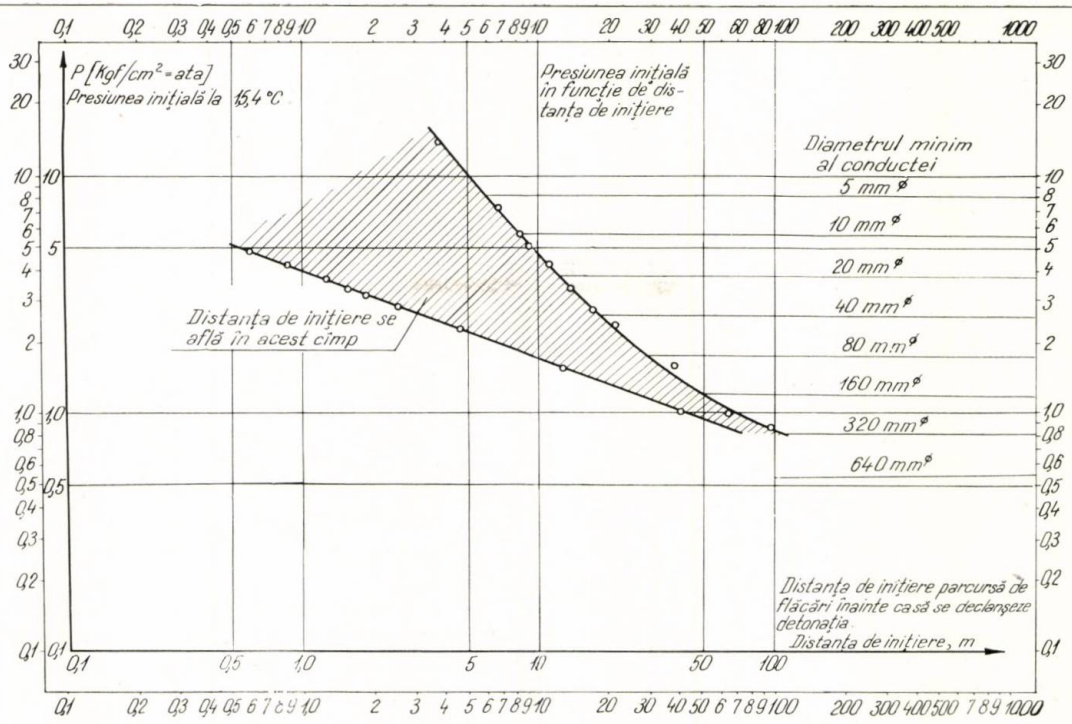


Fig. 6.

Din cele arătate reiese că fenomenele ce au loc la descompunerea acetilenei după aprinderea ei nu sînt încă complet elucidate. Pentru a se putea lua, însă, măsuri de prevenire a accidentelor și avariilor ce pot avea loc la descompunerea acetilenei, este necesar să se cunoască condițiile care pot produce detonația. Curba *b* din figura 1 arată presiunea necesară minimă a acetilenei pentru transformarea deflagrației în detonație într-o țeavă lungă*, indiferent de diametru. În țevile scurte, curba de detonație poate coincide cu curba *a*, valabilă pentru deflagrație. Într-o țeavă lungă, creșterea presiunii în timpul fazei de deflagrație este lentă. Deoarece efectul în cascadă este deosebit de sensibil față de relația dintre distanța parcursă de flacără pînă la punctul de detonație și lungimea țevii, se recomandă să se determine distanța prealabilă detonației pentru toate condițiile inițiale.

Diagrama din figura 6 dă o imagine generală asupra distanțelor parcurse de flacără pînă în punctul de detonație pentru acetilenă, la diferite presiuni. Astfel, de exemplu, în cazul unei presiuni a acetilenei de 2 ata, distanța de descompunere premergătoare detonației este cuprinsă între 6 și 25 m. Bineînțeles diametrul țevii trebuie să fie suficient de mare pentru a permite detonația la această presiune. Liniile orizontale de pe diagramă indică presiunile minime necesare pentru detonație în țevile cu diametre diferite. Din diagramă se poate vedea că domeniul cuprins între 6 și 25 m se aplică la țevile cu diametrul de 55 mm și mai mare. Datele reprezentate în figura 6 se aplică la detonațiile care se formează în acetilenă din cauza deflagrațiilor, adică din surse termice fără șoc.

Cele arătate reprezintă date utile pentru proiectarea și verificarea instalațiilor și, în special, a conductelor folosite la transportul acetilenei. Diagramele prezentate cuprind elementele necesare pentru verificarea instalațiilor existente în exploatare, cu scopul de a evita exploziile ce s-ar produce ca urmare a unei dimensionări necorespunzătoare a conductelor.

Pentru prevenirea avariilor și a accidentelor se deosebesc trei sisteme de protecție. Cel mai mare grad de securitate îl prezintă evitarea sistemelor explozive. Dacă din motive tehnice sau economice nu este posibilă realizarea acestui lucru, se aplică cel de-al doilea sistem, prin dimensionarea instalațiilor, astfel încît ele să reziste la presiunea maximă posibilă care se dezvoltă în caz de explozie, luîndu-se totodată toate măsurile ce exclud detonația. În general, dimensionarea instalațiilor astfel încît să reziste la detonație nu este posibilă sau nu este economică. Ultimul gen de protecție constă în dimensionarea instalației pe baza riscurilor cunoscute, astfel încît aceasta să poată fi distrusă în caz de explozie, excluzîndu-se, însă, prin amplasarea ei, posibilitatea de accidentare a personalului de deservire.

În instalațiile pentru producerea și folosirea acetilenei este necesar ca prin măsuri adecvate de siguranță să se realizeze cel mai înalt grad de protecție, adică evitarea exploziei.

* Prin conductă sau țeavă lungă se înțelege o țeavă a cărei lungime este un multiplu al distanței parcurs de flacără, de la origine pînă la punctul de detonație.

Bibliografie

1. Sargent, H. B. How to design a hazard — free system to handle acetylene.
2. * * * Institute national du sécurité — Paris. Les melanges explosifs.
3. * * * Ministerul Muncii — Belgia — Regulament general pentru protecția muncii.
4. * * * Tiefbau — Berufsgenossenschaft: Unfallverhütungsvorschriften.

Berta Wexler

ASPECTE ALE POLUĂRII ATMOSFEREI ÎN PERIMETRUL PERUZINAL

În centrele urbane, poluarea perimetrului peruzinal apare sub două forme:

— poluarea atmosferei;

— poluarea apelor.

În acest articol se tratează despre poluarea atmosferei în perimetrul peruzinal, prezentîndu-se însă numai influența factorilor industriali în vicierea aerului orașelor.

În ultimul secol, atmosfera terestră a fost impurificată cu o cantitate de [1]: — 1,35 mil. t siliciu; — 1,5 mil. t arsen; — 1 mil. t nichel; — 900 mii t cobalt; — 600 mii t zinc; — 600 t stibiu etc.

În tabela 1 sînt prezentate cantitățile de poluanți sub formă de praf depuși pe un hectar în cîteva orașe din Marea Britanie [2].

La Paris, 25% din poluanții atmosferici sînt noxe industriale prezente în perimetrul peruzinal.

La Montreal, în Canada, gradul de poluare a aerului scade cu 20% sîmbăta și duminica, zile în care uzinele își încetează activitatea [3].

În Franța, fiecare locuitor inhalează în medie 0,05 mg praf industrial pe kilogramul de corp-greutate [4].

Gradul de corosivitate a atmosferei marilor orașe industriale se reflectă și în faptul că monumente antice ce au rezistat intemperiilor timp de milenii se distrug actualmente zi de zi.

Dintre poluanții atmosferici din perimetrele peruzinale, cel mai frecvent întîlniți sînt prafurile minerale și organice, gazele și vaporii, în special anhidrida sulfurică, oxizii de azot, derivații fluorurați, oxizii și hidrocarburile aromatice etc.

Este interesant să se citeze cîteva date care ilustrează poluarea atmosferei.

În prezent, 2 miliarde t/an cărbune se ard în lume [4].

Dacă se socotește că din 12 g cărbune se produc 44 g oxid de carbon, înseamnă că atmosfera planetei este poluată cu 15 miliarde t oxid de carbon în fiecare an.

Considerînd că petrolul și cărbunele au un conținut mediu de 1% sulf, în atmosferă sînt evacuate anual, prin ardere, 60 mil. t anhidridă sulfurică [6].

Tabela 1

Orașul	Poluanți sub formă de praf, t/ha
Leeds	5 930
Glascow	8 200
Pittsburg	10 310

La NewYork, atmosfera orașului este poluată zilnic cu 2 000 t anhidridă sulfurică. La Chicago, poluarea este mai mare, datorită faptului că cele patru centrale termice consumă cărbune de Illinois, cu 4% sulf [5].

În ceea ce privește urmările poluării cu anhidridă sulfurică, este suficient să se arate faptul că efecte negative asupra sănătății au fost observate atunci cînd media conținutului de sulf pe 24 ore a depășit 300 $\mu g/m^3$ (0,11 p.p.m.) timp de 3 sau 4 zile în continuare și, de asemenea, atunci cînd media anuală a conținutului de bioxid de sulf depășește 115 $\mu g/m^3$ (0,04 p.p.m.) [7].

Oxizii de sulf și azot, proveniți din combustie și reacții de nitrare și sulfonare și care cu vaporii de apă formează HNO_3 și H_2SO_4, constituie o altă sursă de poluare a atmosferei. Distrugerea tablei de zinc de pe clădirile situate în perimetrele peruzinale este o dovadă a corosivității acestor medii.

Fabricile de coloranți constituie o altă sursă de poluare. Această poluare cuprinde o gamă variată de noxe, de la vapori de SO_2, în cazul fabricării coloranților pe bază de sulf, și pînă la heterocicli generatori de cancer [8].

Uzinele care utilizează procese de clorurare provoacă o poluare puternică a atmosferei în perimetrul peruzinal. Este de ajuns să se arate că, din gama compușilor cloruraţi — dacă ne limităm numai la DDT —, acțiunea acestuia este deosebit de toxică asupra echilibrului hormonal și, în general, asupra metabolismului calciului, ceea ce duce la influențe nefaste asupra organismului. Cercetătorii maghiari au arătat prezența unui procent mai ridicat de maladii canceroase în perimetrele peruzinale ale fabricilor de DDT [9].

Deosebit de periculoase sînt poluările cu compușii fluorului în perimetrele peruzinale ale uzinelor de acid sulfuric și superfosfați.

Bioxidul de siliciu constituie una din noxele periculoase care poluează atmosfera în perimetrele peruzinale. Această noxă se găsește azi tot mai frecvent în zonele industriale, semnalîndu-se prezența sa în fabricile de condiționare a insecticidelor, de șarjare a materialelor plastice și cauciucului, a lacurilor și vopselelor etc.

În poluarea perimetrelor trebuie luate în considerare bacteriile, virusurile și ciupercile, care provoacă numeroase afecțiuni bronho-pulmonare.

Poluanții alergici provoacă manifestări patologice ale bronhiilor și parenchimului.

Poluanții atmosferici gazoși prezenți în perimetrele peruzinale provoacă efecte toxice acute, care se manifestă astfel:

— la nivelul parenchimului pulmonar, prin edeme, hemoragii, distensiuni și rupturi alveolare și printr-un aflux celular masiv;

— la nivelul bronhiilor, prin apariția unui spasm bronșic urmat de descuamări ale epiteliului bronșic și alveolar;

— la nivelul bronhiilor, prin leziunea epiteliului, edem și hemoragii ale submucoasei.

Inhalarea prelungită de cantități reduse de gaze în perimetrul peruzinal duce la:

— scleroze progresive ale pereților alveolari putînd duce la formarea unui bloc alveolo-capilar sau, dimpotrivă, a unui enfizem atrofic;

— leziuni bronhiolare cu perturbarea funcțiunilor ciliare, hipersecreția mucoasei și tendința de bronhospasm.

După structura sa chimică, fiecare poluant atmosferic provoacă una dintre manifestările patologice menționate.

Manifestările patologice ale aparatului respirator care apar datorită poluărilor atmosferice se pot clasifica în:

1) afecțiuni acute sub formă de bronhopneumopatii acute, insuficiențe respiratorii cronice și crize de astm;

2) bronhospasme, datorită vicierii mediului peruzinal cu diverse substanțe, la locuitorii cartierelor din jurul uzinelor chimice organice și alimentare, în special cu specific fermentativ;

3) crize de astm acut, care se manifestă în special în cazul vicierii aerului cu SO_2.

Problema cea mai gravă care apare, însă, ca urmare a vicierii perimetrului peruzinal este cea a cancerului bronhopulmonar primitiv.

S-a stabilit cu precizie că numeroase substanțe cancerigene se găsesc în perimetrul peruzinal al unor întreprinderi.

Dintre acestea, fără îndoială, principalul loc îl ocupă 3-4-benzopirenul, 1-12-benzopirilenul și derivații fluorului.

Mediul poluat din perimetrul peruzinal poate duce și la alte boli, cum ar fi:

— afecțiuni rinofaringitice, otite și afecțiuni cronice ale ochilor;

— leziuni cutanate și ale mucoaselor diverselor organe;

— afecțiuni gastrice;

— rahitismul copiilor prin blocarea sintezei vitaminei D, datorită ecranării razelor ultraviolete prin poluanți;

— astenii, anemii cauzate de anoxi sau oxicarbonism cronic.

O boală relativ nouă depistată în perimetrele peruzinale este febra polimerilor [10]. S-a identificat această boală la locuitorii cartierelor din perimetrele peruzinale ale fabricilor de politetrafluoretilenă.

★

Din datele prezentate rezultă importanța unui control permanent al mediului nociv în perimetrul peruzinal și luarea de măsuri eficace pentru reducerea posibilităților de poluare a acestuia.

Pentru a ilustra importanța luptei împotriva poluării atmosferice trebuie citate unele date:

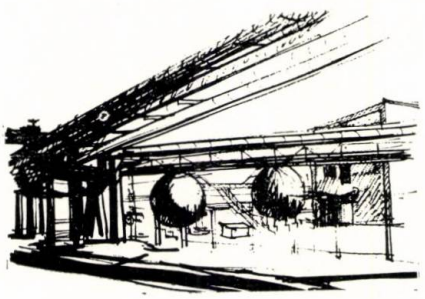
În anii 1959—1967, în Republica Sovietică Socialistă Rusă s-au alocat 155,6 mil. ruble și s-au construit 9 000 instalații de purificare a gazelor și de desprăfuire.

În S.U.A. din 82 miliarde dolari investiție anuală în industrie, 9 miliarde, adică 11%, reprezintă cheltuieli legate de lupta împotriva poluării atmosferei [11].

În România, problemele poluării mediului și, în special, poluarea industrială, ca fiind principala sursă de poluare a mediului din țara noastră, trebuie să capete importanța cuvenită în preocupările întregului personal tehnic din unitățile noastre, după cum au intrat în ultimii ani în preocupările oamenilor de stat și a personalului tehnic din numeroase țări.

Bibliografie

1. * * * Scînteia nr. 8463, 22 iun. 1970.
2. Fournier, P. În: Semaine des Hopitaux, nr. 38, sept. 1970, p. 2 371—2 374.
3. Socase, P. În: Sciences et avenir, nr. 286, sept. 1970, p. 996.
4. * * * În: Revue de l'amenagement de teritoire, nr. 17, aug. 1970.
5. Ducreq, A. În: Sciences et avenir, nr. 284, oct. 1970, p. 746.
6. Gherman, M. Preocupări privind combaterea poluării apelor și aerului pe plan mondial. Simposionul „Preocupări pentru combaterea poluării aerului și apelor".
7. * * * În: Chem. Eng. 77, nr. 9, april. 1970.
8. Untea, G. În: Archives des Maladies Professionnelles de medicine du Travail et de Securité Sociale **31**, nr. 9, sept. 1970, p. 281.
9. Taillefer, F. În: Sciences et avenir, nr. 284 oct. 1970, p. 805.
10. Ganltier, M. În: Archives des Maladies Professionnelles de Medicine du Travail et de Securité Sociale, **31**, nr. 5, mai 1970, p. 237.
11. * * * În: J. Petrol Tehnol, ian. 1970, p. 47.



Galina Panait

NEUTRALIZAREA APELOR REZIDUALE DIN SECȚIILE DE GALVANIZARE

Soluțiile băilor, precum și apele reziduale folosite în secțiile de galvanizare conțin substanțe toxice care nu permit o evacuare directă, întrucît pe de o parte ar pune în pericol viața vegetală și animală din rîuri, iar pe de altă parte ar coroda conductele de scurgere și ar periclita viața personalului de exploatare a rețelelor de canalizare.

Din aceste motive, apare imperios necesară neutralizarea acestor ape rezultate din secțiile de galvanizare, înainte de evacuarea lor la rețeaua de canalizare.

Toxicitatea celor mai multe substanțe tehnologice folosite în procesele de acoperiri galvanice este foarte mare. Este cunoscut că numai 1 mg cianură are la om efect mortal, iar acidul cromic în concentrație de 30 mg/l produce același efect.

O eliminare a toxicității prin diluarea soluțiilor este imposibilă din motive de ordin economic, întrucît, de pildă, pentru a face inofensiv 1 kg cianură de sodiu prin diluare cu apă sînt necesare circa 5 300 m^3 de apă.

Problema neutralizării apelor, datorită importanței sale, este tratată cu o deosebită atenție în toate țările cu industrie dezvoltată, fiind investite fonduri imense pentru protejarea contra poluării apelor.

În țara noastră problema protecției apelor a fost legiferată în 1963 prin H.C.M. 311, prin înființarea Comitetutui de Stat al Apelor și este extinsă astăzi prin controlul protecției apelor din partea Ministerului Agriculturii, Silviculturii, Industriei Alimentare și Apelor.

Condițiile tehnice pe care trebuie să le îndeplinească o apă industrială pentru a fi evacuată la rețeaua de canalizare sînt stabilite în normativul N-2—1970, (tabela 1).

Datorită faptului că neutralizarea substanțelor toxice ce apar în apele reziduale ale instalațiilor de galvanizare, ca: cianuri, cromați, acizi, alcalii și metale grele, nu se poate efectua prin tratarea comună a tuturor substanțelor toxice, apele reziduale trebuie separate după natura toxicității, urmînd a fi neutralizate individual.

Tabela 1

CONDIȚIILE TEHNICE IMPUSE APEI INDUSTRIALE PENTRU A FI EVACUATĂ ÎN REȚEAUA DE CANALIZARE CONFORM NORMATIVULUI N-2–1970

Indicator normat	Limita maximă admisă
Temperatura, °C	45
*p*H	6,5—11,0
CN, mg/l	1,0
Cr total, mg/l	1,0
Cu, mg/l	1,0
Cd, mg/l	1,0
Ni, mg/l	1,0
Zn, mg/l	1,0

Apele reziduale rezultate din secțiile de galvanizare sînt formate din:

a) ape de spălare;

b) pierderi prin stropire, deversare sau cele provenite prin neetanșeitatea băilor, a pompelor sau filtrelor;

c) soluții concentrate, epuizate, care se înlătură la anumite intervale de timp. Acestea din urmă se evacuează intermitent la intervale relativ mari, motiv pentru care neutralizarea lor se face separat.

În vederea neutralizării debitelor continue de ape de spălare, este necesar ca, încă din construcția padimentului și canalizării din ateliere, să se realizeze o separare a acestor ape în funcție de compoziția lor, în următoarele categorii:

1) apă cu conținut de cianură;
2) apă cu conținut de cromat;
3) apă acidă;
4) apă alcalină.

Separarea poate fi efectuată prin sisteme de jgheaburi în pardoseală sau prin rețele corespunzătoare de conducte.

Apele reziduale cu conținut de cianuri provin din băile de zincare, cuprare, cadmiere, alămire, argintare, precum și din băile de degresare sau decapare ce conțin cianuri.

Concentrația de cianuri a apelor de spălare este, de cele mai multe ori, cuprinsă între 20 și 100 mg/l.

Apele reziduale cu conținut de cromați se separă din băile de cromare, pasivizare, lustruire electrochimică a Al etc.

Concentrația în acid cromic a apelor de spălare este de circa 50—150 mg/l.

Apele reziduale acide se separă din băile de decapare, corodare, băile acide de cuprare, nichelare, stanare, zincare etc.

*p*H apelor acide este de circa 2,5.

Apele reziduale alcaline se separă din băile de degresare chimică, electrochimică, zincare, stanare etc.

*p*H apelor alcaline este de circa 10.

Considerații asupra chimismului reacțiilor de neutralizare a apelor. Denocivizarea apelor reziduale cu conținut de cianuri

Denocivizarea trebuie executată cu agenți oxidanți foarte puternici, care oxidează cianura mai întîi la cianat, iar apoi la bioxid de carbon și azot.

Clorul este agent pentru acest scop, care se poate prepara la scară industrială și este ieftin. Pentru deno-

civizare se folosește hipoclorit de sodiu, care pune clor în libertate.

Clorul gazos se folosește foarte rar, întrucît are o puternică acțiune corosivă asupra pieselor instalațiilor și este foarte toxic [3].

În vederea denocivizării cianurilor este nevoie de un $pH \geqslant 10$, altfel apar reacții secundare sau durata reacției este foarte mare.

La valorile $pH \geqslant 10$ au loc următoarele reacții:

$$2NaCN + 2NaOCl + 2H_2O \rightarrow 2CNCl + 4NaOH \quad (I)$$

$$2CNCl + 4NaOH \rightarrow 2NaCNO + 2H_2O + NaCl \quad (II)$$

$$2NaCNO + 3NaOCl + H_2O \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 3NaCl + 2NaOH \quad (III)$$

Ecuația totală:

$$2NaCN + 5NaOCl + H_2O \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 5NaCl + 2NaOH$$

Reacția (I) se petrece foarte rapid. Reacția (II) decurge de asemenea foarte rapid în cazul cianurilor alcaline, însă în cazul cianurilor de metale grele legate complex poate dura pînă la 5 min [1].

În cazul apelor de spălare, îndepărtarea cianurilor, reprezentată de o oxidare pînă la cianat (reacția I și II), este considerată drept încheiată. Cianatul este de 1000 de ori mai puțin toxic decît cianura.

Se precizează că, în cazul soluțiilor concentrate de cianură, reacția trebuie condusă pînă la ultima sa fază (reacția III), întrucît pot apărea cantități mai mari de cianant.

În soluții neutre și acide, cianatul nu este stabil și se descompune după următoarele ecuații:

$$NaCNO + 2H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NH_3 \quad \text{în soluții neutre} \quad (IV)$$

$$2NaCNO + H_2SO_4 + 4H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2NaHCO_3 \text{ în soluții acide} \quad (V)$$

La denocivizarea cianurilor se folosesc ca materiale: hidroxidul de sodiu 20—30%, pentru obținerea mediului alcalin (pH cel puțin 10), și soluție de hipoclorit de sodiu, pentru oxidarea cianurilor.

Pentru neutralizarea a 1 kg NaCN, din calcul rezultă un necesar de aproximativ 16 l soluție de hipoclorit de sodiu cu concentrație de 30%.

Băile de cupru necesită la denocivizare cantități mai mari de agenți oxidanți decît ar corespunde conținutului de cianuri. Aceasta trebuie atribuit faptului că, datorită clorului, cuprul este oxidat de la forma monovalentă, la cea bivalentă.

Denocivizarea apelor reziduale cu conținut de cromat

Denocivizarea se face cu agenți reducători, care transformă combinațiile de crom din forma lor hexavalentă în forma lor trivalentă.

Pentru aceasta se pot folosi: bisulfit de sodiu, sulfit de sodiu sau metabisulfit de sodiu.

Pînă nu de mult reducerea se făcea cu sulfat feros, metodă ce prezintă multe dezavantaje, dintre care cel mai mare este separarea unei cantități mult mai mari de nămol.

La reducerea cu sulfit de sodiu se adaugă acid sulfuric diluat, pentru menținerea $pH \ll 2,5$. Reducerea decurge rapid după următoarea reacție:

$$4CrO_3 + 6NaHSO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2Cr_2(SO_3)_3 + 6H_2O$$

Acidul sulfuric se adaugă în diluție 1:3, iar soluția de sulfit de sodiu, în concentrație de 10—20%. Pentru reducerea a 1 kg CrO_3 sînt necesare aproximativ 1,7 kg sulfit de sodiu [1].

Neutralizarea apelor reziduale acide și alcaline

Neutralizarea apelor reziduale acide se face cu soluție de hidroxid de sodiu, iar în unele locuri se mai folosește lapte de var.

Deși varul este mai ieftin decît NaOH, el prezintă anumite dezavantaje, ca:

— formarea de combinații greu solubile (nămol);

— solubilitatea redusă, o durată de reacție prelungită.

Pentru neutralizarea apelor reziduale alcaline se pot folosi acizi minerali, acidul sulfuric fiind cel mai economic.

În timpul neutralizării apelor acide și alcaline au loc următoarele reacții:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

În vederea economisirii reactivilor pentru neutralizarea celor două categorii de ape (acide și alcaline), este foarte indicată colectarea lor într-un bazin comun, realizîndu-se astfel o neutralizare reciprocă, urmînd ca, în final, să se adauge componentul de neutralizare necesar aducerii la pH între limitele admise.

Concentratele se neutralizează în același fel ca apele de spălare.

Depunerea nămolului

La neutralizare, metalele grele dizolvate se precipită sub formă de hidroxizi, respectiv săruri bazice greu solubile.

Înainte de conducerea apelor reziduale la canalizare, acestea trebuie separate, deoarece astfel există pericolul unei redizolvări.

Pentru precipitarea cantitativă a metalelor grele și o bună separare a acestora, este indicat să se mențină valori de pH în jur de 8,5. Ionii metalelor trivalente pot fi precipitați la valori mai scăzute ale pH.

În tabela 2 se pot vedea valorile pH pentru precipitarea metalelor grele.

Tabela 2

Metal	Valorile pH pentru precipitare
Cr^{+++}	6,5
Cu^{++}	7,5
Ni^{++}	9,6
Zn^{++}	8,5
Cd^{++}	9,8

Nămolul se extrage din bazine, se usucă sau se trece printr-un filtru-presă, pînă la formarea unei mase de volum redus și, în final, este transportat și depozitat la o haldă.

Instalații pentru neutralizarea apelor reziduale

În cazul secțiilor de galvanizare cu debit foarte mic de ape reziduale (ateliere mici sau ateliere ce folosesc procese tehnologice cu durată de expunere foarte lungă), se pot folosi instalații de neutralizare manuale.

O astfel de instalație se poate vedea în figura 1. În aceste instalații, apele reziduale separate în cursul unei zile de lucru se adună în bazinele respective, iar după terminarea lucrului au loc denocivizarea și neutralizarea lor manuală. Soluția neutralizată se pompează în bazinul de sedimentare a nămolului, unde se lasă să stea circa 12 ore, înainte de a fi eliminată la rețeaua de canalizare.

O instalație automată cu flux continuu pentru neutralizarea apelor reziduale este expusă în figura 2.

Neutralizarea automată se realizează astfel: în bazinul de denocivizare a cianurilor există un electrod de măsurare a *p*H și un electrod de măsurare a concentrației în cianură, care prin amplificatoare de măsură și aparate de reglaj comandă ventilele magnetice ale rezervoarelor de hidroxid de sodiu, respectiv de hipoclorit de sodiu.

Ventilul rezervorului de hidroxid de sodiu este deschis atîta timp cît valoarea *p*H este sub 10, iar cel al rezervorului de hipoclorit este deschis atîta timp cît concentrația în cianură este peste 1 mg/l. Instalația posedă agitatoare pentru amestecarea rapidă a apei cu soluția de denocivizare. De aici, apa trece în compartimentul alăturat, unde staționează mai mult timp circa 20 min, după care ajunge în bazinul de neutralizare, avînd un *p*H = 10 și o concentrație în CN sub 1 mg/l.

În bazinul de reducere a cromului hexavalent există un electrod de măsurare a *p*H și un electrod de măsurare a concentrației cromului hexavalent, care prin

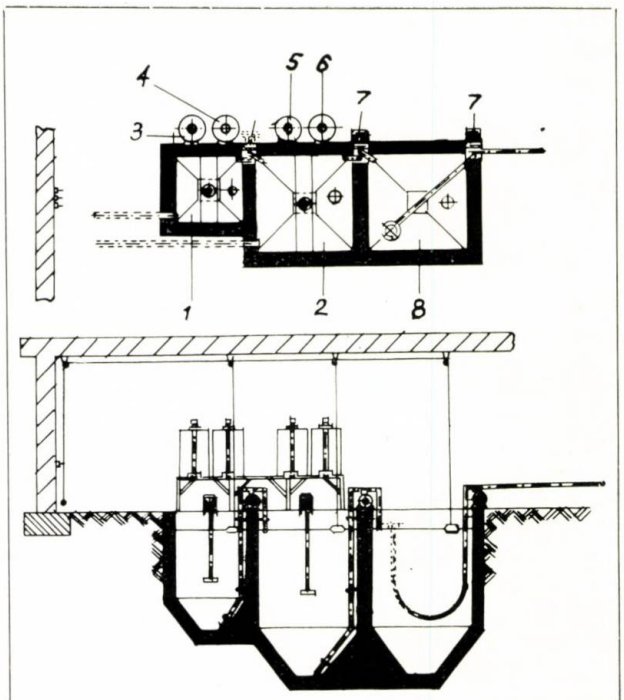


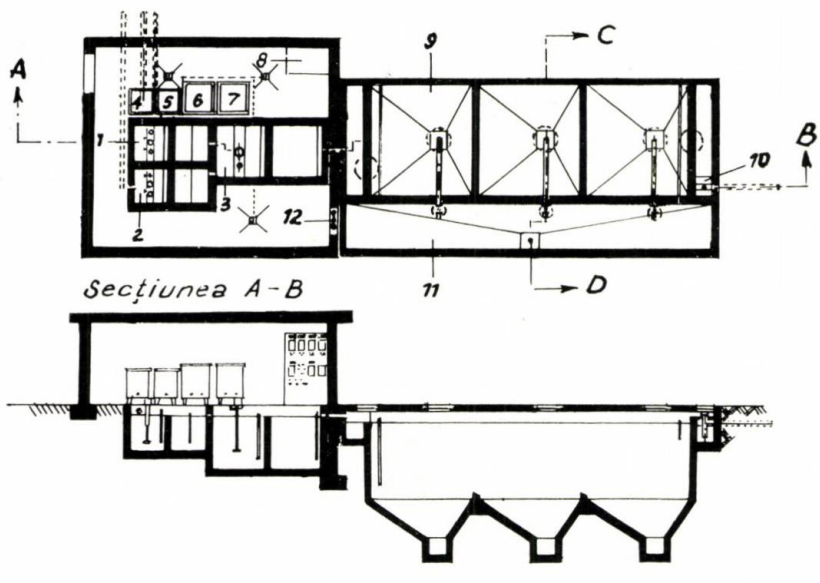
Fig. 1. Instalație manuală pentru denocivizarea cianurilor, reducerea cromaților și neutralizarea apelor reziduale:

1 — bazin pentru denocivizarea cianurilor; *2* — bazin pentru reducerea cromaților și neutralizare; *3* — rezervor pentru hipoclorit de sodiu; *4* — rezervor pentru hidroxid de sodiu; *5* — rezervor pentru sulfit de sodiu; *6* — rezervor pentru acid sulfuric; *7* — pompă acidă; *8* — bazin pentru decantarea nămolului.

aparate de reglaj comandă ventilele magnetice ale rezervoarelor de acid sulfuric și de sulfit de sodiu.

Ventilul rezervorului de acid sulfuric va sta deschis atîta timp cît *p*H este peste 2,5, iar ventilul rezervorului de sulfit va sta deschis atîta timp cît concentrația în crom hexavalent este mai mare de 1 mg/l.

Din acest bazin, apa trece în compartimentul alăturat, unde staționează circa 10 min, și apoi se



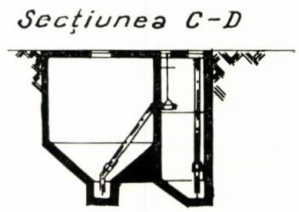


Fig. 2. Instalație automată cu circuit continuu:

1 — bazin pentru denocivizarea cianurilor; *2* — — bazin pentru reducerea cromaților; *3* — bazin pentru neutralizare; *4* — rezervor pentru hipoclorit de sodiu; *5* — rezervor pentru sulfit de sodiu; *6* — rezervor pentru hidroxid de sodiu; *7* — rezervor pentru acid sulfuric; *8* — dulap de comandă; *9* — bazin pentru decantarea nămolului; *10* — puț de control; *11* — puț de nămol; *12* — ventilator.

scurge în bazinul de neutralizare avînd un *p*H de 2,5 și o concentrație în cromat de sub 1 mg/l.

În bazinul de neutralizare există un electrod de măsurare a *p*H, care în cazul în care valoarea *p*H nu este cuprinsă între 7 și 10 comandă ventilul magnetic al rezervorului de hidroxid de sodiu sau acid sulfuric. Apa trece apoi în bazinul de decantare sau de sedimentare a nămolului. În partea inferioară a acestui bazin se acumulează nămolul, iar prin partea superioară trece apa de spălare. Curățarea bazinului de nămol se face la intervale mari de timp (4—5 săptămîni), cînd este aspirat și trimis la o haldă sau este trecut printr-un filtru-presă și redus la volum mic.

Întreținerea unei instalații de neutralizare cu flux continuu implică cheltuieli mari, atît pentru fiecare m^3 de apă consumată, cît și, în special, pentru chimicalele necesare neutralizării.

Ca urmare, s-a pus problema recuperării apei (prin recirculare), în special la întreprinderile cu un consum mare de apă sau la cele care nu dispun de cantitatea de apă necesară.

Apa denocivizată după metodele descrise are un conținut de săruri care exclude refolosirea ei în scopul spălării.

La nivelul tehnicii mondiale, problema și-a găsit rezolvare prin folosirea schimbătorilor de ioni în instalații cu circuit închis.

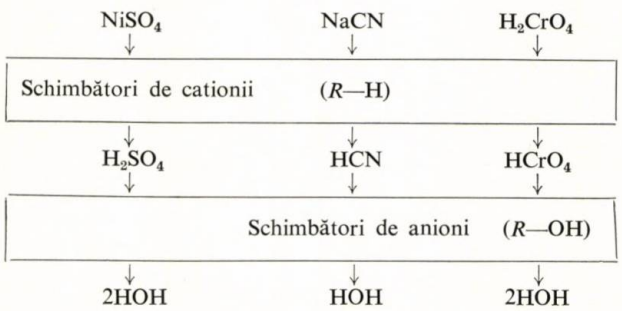
Prin această metodă se rezolvă problema consumului de apă, obținîndu-se totodată o apă de spălare de caitate superioară.

Procedeul de neutralizare a apelor cu schimbători de ioni

Apa reziduală filtrată mai întîi pentru îndepărtarea impurităților mecanice, a grăsimilor și a uleiurilor trece printr-un schimbător de cationi, care leagă diferite metale dizolvate, cedînd în schimb apei ionii de hidrogen [4]. Astfel, apa devine un amestec de acizi diluați care trece apoi printr-un schimbător de anioni care leagă toți anionii, cedînd în schimb apei ionii OH [5].

În felul acesta, apa este în sfîrșit desalinizată și poate fi din nou folosită în băile de spălare.

Descrierea schematică a procedeului de neutralizare a apei prin schimbători de ioni se poate reprezenta astfel:



Dacă *R* reprezintă substanța rășinoasă a schimbătorului de ioni, atunci procesele de desalinizare și regenerare pot fi reprezentate astfel:

Desalinizare :

$$2R-H + Cu\,SO_4 \rightleftarrows R_2-Cu + H_2SO_4 \quad \text{(schimbător de cationi)}$$

$$2R-OH + H_2SO_4 \rightleftarrows R_2-SO_4 + 2H_2O \quad \text{(schimbător de anioni)}$$

Regenerare :

$$R_2-Cu + 2HCl \rightleftarrows 2R-H + CuCl_2 \quad \text{(schimbător de cationi)}$$

$$R_2-SO_4 + 2Na\,OH \rightleftarrows 2R-OH + Na_2SO_4 \quad \text{(schimbător de anioni)}$$

Regenerarea schimbătorului de cationi se face prin adăugarea unei anumite cantități de acid clorhidric, astfel încît se reconstituie forma originală a rășinii. După regenerare, acidul folosit conține cationi, preluați de către schimbătorul de ioni. Acest acid impurificat și apa folosită după aceea pentru spălarea lui trebuie denocivizate.

Regenerarea schimbătorului de anioni se realizează cu NaOH, schimbătorul preluînd ionii OH, iar regeneratorul alcalin trebuie neutralizat.

Concentratele nu pot fi tratate în mod normal cu schimbători de ioni. Din această cauză, băile epuizate sînt conduse separat de apele de spălare în instalații de denocivizare, prin două sisteme de conducte separate (concentrate acide cromice și alcaline cu cianurice), fiind tratate împreună cu regeneratele de la schimbătorii de ioni.

Se poate face denocivizarea staționară.

Instalația cu schimbător de ioni reprezintă un progres considerabil în rezolvarea problemei apelor reziduale ale secțiilor de galvanizare. Ele oferă, contrar instalației cu trecere continuă, o rentabilitate și o calitate superioară a apei. Ceea ce este dezavantajos sînt cheltuielile de investiții mai mari pentru o instalație cu circuit închis, comparativ cu o instalație cu trecere continuă.

Criteriile pentru a opta asupra procedeului de neutralizare în circuit închis sînt condiționate de următorii factori:

— prețul de cost al apei în condițiile locale;
— gradul de mineralizare a apei respective;
— spațiul afectat instalației de neutralizare și perspectiva de dezvoltare;
— debitul apei de spălare.

Ca încheiere, trebuie arătat că, la ora actuală, problema neutralizării apelor reziduale — cu toate că este foarte importantă — nu este rezolvată în suficientă măsură în toate întreprinderile din țara noastră, ceea ce implică necesitatea unei preocupări permanente pentru îmbunătățirea și automatizarea procesului de neutralizare.

Bibliografie

1. Hartinger, L. Abwasser reinigung in der Galvanotechnik, 1966, Langbein – Pfanhauser Werke AG, p. 5—10.
2. Negulescu, M. Epurarea apelor uzate industriale, Ed. tehnică, 1968, p. 524—530.
3. Werner, K. În: Wasser, Luft Betrieb, nr. 9, sept. 1968, p. 557—559 și nr. 10, oct. 1968, p. 622—625.
4. Rub, F. În: Wasser, Luft Boden, nr. 8, 1969, p. 292—296.
5. Merquardt, În: La Technique de L'Eau", nr. 268, april. 1969, p. 51—60.
6. Krikau, În: Chem. Eng., **75**, nr. 25, noiemb. 1968, p. 124—126.
7. Zievers, În: Plating, **55**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 1171—1179.
8. Ionescu, T. Ape industriale și reziduale, Ed. tehnică 1964, p. 207—225.

Am reținut pentru dumneavoastră

Industria chimică cehoslovacă a cunoscut în ultimul deceniu ritmuri de dezvoltare superioare celor atinse de întreaga industrie. Investițiile acordate industriei chimice în ultimii ani au atins, în medie, 12% din volumul total al investițiilor industriale, iar creșterea anuală a producției chimice a depășit 10%. Volumul producției principalelor produse chimice, exprimat în mii tone, este următorul:

	1955	1960	1970
Acid sulfuric, 100%	280	553	1 050
Sodă	77	115	180
Carbid	76	104	155
Îngrășăminte cu azot (N)	60	140	330
Îngrășăminte fosfatice (P_2O_5)	98	147	290
Îngrășăminte potasice (K_2O)	158	190	650
Fibre sintetice	49	62	100
Materiale plastice	40	64	210
Lacuri și vopsele	60	84	170
Coloranți organici	4	5	10

Obiectivele principale în dezvoltarea industriei chimice în deceniul următor sînt următoarele:
— chimizarea altor ramuri industriale, prin dezvoltarea unei producții de produse chimice proprii în condiții de eficiență economică;
— reducerea efortului de investiții prin realizarea unei diviziuni internaționale a muncii, construind instalații de capacități optime, a căror producție să fie schimbată între țările socialiste;
— dezvoltarea de ramuri de producție pentru care atît materiile prime, cît și produsele finite să fie asigurate pe perioade îndelungate;
— dezvoltarea industriei chimice pe baza celor mai moderne tehnologii de proveniență autohtonă, din alte țări socialiste sau pe bază de achiziționare de licențe și de Know-how.

În actualul deceniu, industria chimică cehoslovacă se va dezvolta în următoarele direcții:
— în domeniul prelucrării țițeiului, producerea de combustibili, cît și de materii prime pentru industria chimică;
— în domeniul chimizării agriculturii, dezvoltarea producției de îngrășăminte și antidăunători, precum și dezvoltarea producției de biostimulatori pentru creșterea șeptelului;
— în domeniul industriei hîrtiei și celulozei, dezvoltarea producției pe bază de materii prime proprii;
— dezvoltarea capacității de producție în domeniul prelucrării cauciucului și al materialelor plastice;
— dezvoltarea producției produselor chimice de sinteză fină.

În ceea ce privește dezvoltarea industriei chimice cehoslovace în perioada 1971—1975, directivele celui de-al cincilea plan cincinal, prevăd o creștere anuală a producției de 10—12% și o creștere a fondurilor fixe, pînă în anul 1975, de circa 40%. Conform previziunilor actuale acest ritm va fi menținut și după anul 1975.

În industria chimică cehoslovacă, investițiile ating în medie 10% din valoarea producției industriei chimice.

Programul dezvoltării industriei chimice în perioada 1971—1975, va influența și structura industriei construcțiilor de mașini din Cehoslovacia, în sensul realizării de utilaje tehnologice complexe, reactoare, armături, instalații electrice, aparatură de măsură și control etc.

Structura investițiilor pe principalele ramuri ale industriei chimice în perioada 1971—1980, exprimată în %, din volumul total de investiții, este următoarea:

— produse chimice pentru agricultură	10
— cauciuc și materiale plastice	15
— celuloză și hîrtie	17
— alte ramuri ale industriei chimice	24
— prelucrarea țițeiului și petrochimiei	34

Conform estimărilor făcute, necesarul de combustibil al Cehoslovaciei va crește de trei ori în anul 1980, în comparație cu anul 1970, iar ponderea produselor petroliere în consumul total de combustibil va spori în această perioadă de la 20 la 30% din consumul total de combustibil.

Industria petrochimică a fost creată în Cehoslovacia în anul 1964, dată de la care s-au construit numeroase instalații de prelucrare a țițeiului, printre care sînt de menționat instalațiile pentru separarea hidrocarburilor aromatice, cele pentru separarea fracțiunii C_4 de la piroliză etc. Capacitățile de producție instalate la începutul acestui deceniu sînt următoarele (mii t/an):

etilena	120
propilenă	60
polietilenă de densitate mică	30
etil-benzen	50
oxid de etilenă și glicoli	24
cumen	30
oxoalcooli	20
alcool etilic	60
polipropilenă (în construcție)	30
paraxilen (în construcție)	40

De asemenea, în acest deceniu se prevede construirea unor noi unități de piroliză, a unor instalații pentru fabricarea etilenei de densitate mare, a acetatului de vinil și a copolimerilor a oxidului de propilenă și glicolilor, a dicloretanului, a epiclorhidridei, a butadienei și a izoprenului.

În prezent, cantitatea de țiței utilizată în petrochimie reprezintă circa 6% din cantitatea totală folosită și se apreciază că pînă la sfîrșitul acestui deceniu industria petrochimică va prelucra o cantitate dublă față de cantitatea de țiței prelucrată în prezent.

Necesitatea dezvoltării producției agricole impune o puternică dezvoltare a producției de îngrășăminte chimice. Consumul de îngrășăminte chimice a cunoscut în ultimile două decenii o puternică dezvoltare. Astfel, consumul total de îngrășăminte, exprimat în substanțe nutritive, a crescut de la 28 kg/ha în 1950 la 172,5 kg/ha în 1970. Paralel cu creșterea producției se prevede și o îmbunătățire a calității îngrășămintelor chimice, atît prin creșterea conținutului în elemente nutritive, cît și prin granulare.

De asemenea, se prevede o creștere similară a producției de antidăunători și, în special, de ierbicide, care trebuie să asigure necesarul unei creșteri a suprafețelor arabile de 130% pînă în anul 1975.

Pentru creșterea vitelor și a păsărilor se va mări considerabil consumul de vitamine, antibiotice, aminoacizi și alte produse, din care o parte va fi acoperită din producția proprie, iar o parte din țările membre CAER.

În cincinalul 1971—1975 se prevede o modernizare a industriei hîrtiei și celulozei, care în Cehoslovacia are o veche tradiție. O veche tradiție are și industria cauciucului, consumul pe cap de locuitor situînd această țară printre primele țări din Europa. Investițiile ce se vor acorda industriei cauciucului în cursul actualului cincinal prevăd modernizarea și creșterea capacității de producție a uzinelor existente și, în special, a uzinelor de anvelope. Pînă în anul 1964, industria de cauciuc cehoslovacă era tributară în întregime importului de materii prime. O dată cu începerea producției proprii de cauciuc butadienstirenic, importul de materii prime a scăzut considerabil. În anii viitori se prevede o creștere a sortimentelor de cauciuc produse, printre care figurează și cauciucul policloroprenic, care va cunoaște largi utilizări în special în industria construcțiilor.

În ceea ce privește materialele plastice, perspectivele de consum pentru perioada 1970—1980 sînt următoarele (t):

	1970	1975	1980
Aminoplaste	2 000	2 000	3 000
Fenoplaste	14 500	14 500	15 000
Polietilenă de ambele tipuri	35 000	95 000	130 000
Polipropilenă	2 000	50 000	60 000
Policlorura de vinil	45 000	170 000	190 000
Copolimeri vinilici	3 500	6 000	20 000
Polistiren și copolimeri	30 000	50 000	80 000

În ceea ce privește fibrele chimice, dinamica producției pe perioada 1970—1980, pe sortimente, exprimate în mii t/an este următoarea:

	1970	1975	1980
Fibre vîscoză	70	75	80
Fibre poliamidice	21	26	30
Fibre poliesterice	6	26	30
Fibre polipropilenice	2	18	20

În privința producției de lacuri și vopsele, acestea vor reprezenta, în anul 1980, 170% din volumul producției anului 1970. În afara creșterii volumului, în această perioadă se prevede și o lărgire a sortimentelor pe bază de copolimeri ale căror noi materii prime sînt anhidrida maleică, epiclorhidrina, stirenul etc. În cadrul industriei de coloranți, sortimentele care vor cunoaște cea mai largă dezvoltare vor fi cele destinate vopsirii fibrelor sintetice, precum și producția de produse auxiliare pentru industria textilă și a cauciucului pe bază de etilenă și propilenoxid. Spre deosebire de alte țări, în care industria chimică a devenit un factor important în comerțul exterior, industria chimică cehoslovacă are drept scop în actualul deceniu de a reduce importurile în mod continuu și de a valorifica materiile prime disponibile pentru acoperirea tuturor nevoilor economiei naționale. Volumul exportului de produse chimice va reprezenta în cursul actualului deceniu o pondere de 12% din volumul total al producției industriei chimice.

Principalul partener în comerțul cehoslovac de produse chimice este Uniunea Sovietică, din care Cehoslovacia importă circa 2/3 din importul de produse chimice. În cursul actualului deceniu se prevede și o creștere a exportului de produse chimice în țările capitaliste, pentru compensarea importului de utilaje necesare construirii de noi instalații.

Realizarea programului de dezvoltare a industriei chimice în perioada 1970—1980 implică introducerea unui mare număr de procedee moderne, care vor proveni atît din activitatea de cercetare proprie, cît și din străinătate. Pentru asigurarea cu materii prime și, în special, cu țiței și roci fosfatice, Cehoslovacia își va intensifica schimburile economice cu țările din Nordul Africii și din Orientul Apropiat și Mijlociu, oferind acestora, în principal, produse ale construcției de mașini, precum și produse chimice.

Dezvoltarea în perspectivă a industriei chimice în țările capitaliste industrializate ridică probleme deosebit de complexe, neîntîlnite în ultimile decenii. Din acest punct de vedere, un exemplu interesant îl constituie analiza dezvoltării în perspectivă a industriei chimice japoneze, prezentată de T. Oshima, directorul Asociației industriei chimice japoneze, într-un articol publicat în Chimie et Industrie din aprilie 1971. Din acest articol rezultă că în Japonia industria chimică ocupă locul al cincilea printre ramurile industriale, după industria mijloacelor de transport, a aparaturii electrice, a siderurgiei și a construcțiilor de mașini. În comparație cu alte țări capitaliste, Japonia a făcut progrese mari în ultimul deceniu, reușind ca din punctul de vedere al industriei chimice să ocupe locul al doilea după S.U.A., depășind astfel ca volum producția Angliei obținută în urmă cu 3 ani și a R. F. a Germaniei, în urmă cu 2 ani. Această poziție se datorește ritmului ridicat de creștere anuală a producției, care în ultimii 8 ani a variat între 11 și 18%.

Din întreaga producție japoneză de produse chimice, volumul exportului a reprezentat 6,2% în anul 1968 și, respectiv, 7% în anul 1970, în timp ce volumul importului s-a menținut constant, în aceeași perioadă, și anume la 5% din volumul producției. Principalele produse de export ale Japoniei sînt ureea, policlorura de vinil, polietilena, aminoacizii, alcoolul polivinilic, sulfatul de amoniu și altele. Echilibrarea favorabilă a balanței import-export a putut fi menținută în ultimii ani ca urmare a exportului unor materii prime pentru industria fibrelor sintetice, cum sînt acrilonitrilul și caprolactama.

Eforturile făcute în ultimii ani în activitatea de cercetare și dezvoltare a dus la situația ca valoarea licențelor importate de Japonia să se echilibreze cu valoarea instalațiilor exportate pe bază de licențe proprii.

Majoritatea materiilor prime necesare industriei chimice japoneze au fost asigurate pînă acum din țările din sud-estul Asiei, dar dezvoltarea unei industrii chimice proprii în țările respective a obligat Japonia să se orienteze spre alte țări mai îndepărtate. Astfel, bauxita și ilmenita se importă din Australia, fosfații din America de Nord și din Israel și sarea din Mexic. Problema sării devenind foarte acută pentru industria chimică japoneză, geologii japonezi au efectuat explorări în Australia și s-a început, în colaborare cu firme australiene, deschiderea de noi saline. În acest mod, prețul de revenire a sării adusă în Japonia va fi de circa 8 dolari/t. O serie de materii prime se importă din S.U.A., și în viitorul apropiat este posibil să apară probleme foarte grele legate de această aprovizionare.

O altă problemă ce creează dificultăți în prezent este aceea a costului manoperei. Cu un deceniu în urmă, industria chimică a început să se dezvolte vertiginos datorită în special costului redus al energiei electrice și al manoperei. Dezvoltarea industriei care a dus la creșterea considerabilă a numărului de muncitori, a permis organizarea acestora și satisfacerea unor revendicări privind îmbunătățirea nivelului de trai ceea ce a dus la ridicarea în prezent atît a costului energiei electrice, cît și al manoperei. Pentru a putea concura pe piețele externe și a face față urcării continue a salariilor și a costului energiei, industria japoneză a trebuit să-și reducă continuu beneficiile, ajungînd în prezent în industria chimică la beneficii de 4, 5 și 7% pentru industria de medicamente, beneficii ce nu constituie un argument prea convingător pentru noi investiții.

Întrucît în Japonia legile cu privire la prevenirea poluării atmosferei sînt foarte severe, industriașii japonezi solicită guvernului modificarea acestora după cele ale principalelor țări industriale, care se pare că sînt mai puțin exigente, și ca urmare implică investiții mai mici pentru combaterea poluării.

În această conjunctură, experții japonezi își pun foarte serios problema dacă în perspectivă industria chimică din țara lor va fi capabilă să-și mențină ritmul actual de dezvoltare sau va intra într-un declin.

În tendința de scumpire a manoperei, industria chimică japoneză a început să fie de pe acum concurată de alte țări vecine, în special ramurile care necesită manoperă multă, cum ar fi, de exemplu, cea de prelucrare a materialelor plastice, care Coreea de Sud și Hongkong-ul revine mai ieftină.

O a doua problemă pe care experții o consideră tot atît de serioasă o constituie educația noii generații care, după părerea unora, nu va fi capabilă să mențină industria chimică japoneză la nivelul actual.

O situație nu mai puțin interesantă apare și în S.U.A. Anul 1970 a adus industriei chimice o scădere a beneficiilor, deși producția a crescut, totuși, cu 2%, cel mai redus indice de creștere realizat în ultimul deceniu. Uzinele chimice nu au lucrat în 1970 decît cu 70% din capacitate, indice de utilizare ce este apreciat de specialiști ca fiind extrem de coborît. De asemenea, anul 1970 a dus și la o scădere a numărului de salariați.

Dacă pe ansamblul industriei chimice valoarea totală a beneficiilor a scăzut de la 3,6 miliarde dolari, în 1969, la 3,5 miliarde dolari, în 1970, în unele subramuri ale industriei chimice scăderea este mult mai mare, atingînd diferențe de pînă la 15% în industria chimică de bază.

În perioada 1965—1970, în industria chimică de bază din S.U.A. beneficiile au scăzut continuu. Astfel, față de valoarea maximă a beneficiilor din această subramură, de 1,9 miliarde dolari în 1966, ele au scăzut la 1,45 miliarde dolari în 1970, deși valoarea vînzărilor a crescut cu 15% în aceeași perioadă. În structura prețului de cost, cota de beneficii la această categorie de produse a scăzut de la 8 la 5—5,5%.

Beneficiile realizate au fost absorbite în mare măsură de necesitatea creării de uzine noi sau de modernizarea celor existente. În perioada 1966—1970, în S.U.A., s-au investit în industria chimică peste 15 miliarde dolari pentru realizarea de instalații noi, a căror cotă de amortizare ocupă o pondere tot mai mare în structura prețului de cost. Unii specialiști apreciază că, în ultimii cinci ani, aceste cote au crescut cu circa o treime. Dacă la toate aceste cauze se mai adaugă și faptul că noile instalații, pentru a fi competitive, sînt de capacități uriașe,

ceea ce implică investiții foarte mari, realizate uneori cu împrumuturi de la bănci, a căror dobîndă este în continuă creștere, reiese că beneficiul net realizat în condițiile inutilizării complete a capacității de producție este absolut normal să scadă.

Într-un articol de analiză a perspectivelor industriei chimice din S.U.A., redactat de D. Kiefer, redactorul șef al revistei Chemical and Engineering News, și publicat în Chimie et Industrie din aprilie 1971, se afirmă că din anul 1971 situația industriei chimice din S.U.A. s-a înrăutățit față de anul 1970, datorită tendințelor inflaționiste de pe piața americană. El apreciază că situația se va redresa începînd din anul 1972, contînd pe creșterea în perioada 1970—1980 a numărului de locuitori cu vîrsta între 20 și 34 de ani, ca urmare a sporului de natalitate înregistrat acum 2—3 decenii, și pe faptul că între aceste vîrste oamenii consumă mai multe bunuri fapt ce stimulează creșterea producției.

Paralel cu creșterea consumului, se apreciază că va crește și numărul salariaților. Conform previziunii Ministerului Muncii din S.U.A., numărul total de salariați va spori de la 85 mil. în 1970 la 100 mil. în 1980, iar calificarea lor va crește, fapt ce va duce și la o creștere a productivității muncii.

Toate aceste argumente permit să se întrevadă atingerea unui indice mediu de creștere a întregii producții cu 4% anual. În această conjunctură, pentru industria chimică se întrevede un indice mediu de creștere de 8%, indice similar celui realizat în industria chimică în ultimile două decenii. Trebuie menționat faptul că alte lucrări de prognoză, analizate anterior, prevăd indici medii de creștere mai reduși pentru industria chimică (între 6,0 și 6,9), așa încît aprecierea de față apare deosebit de optimistă. Chiar și în această ipoteză se prevede că producția de îngrășăminte va cunoaște un indice de creștere inferior celui atins în perioada 1960—1970, care era de 8—10%, și anume de 5—7%. Ceea ce este esențial de reținut din acest studiu de prognoză constă în faptul că industria chimică din actualul deceniu nu va fi o industrie mărită a deceniilor anterioare. Ea va suferi o remodelare sub influența unui mare număr de factori exteriori, asupra cărora în prezent se dispune de prea puține date de control.

În prezent problema principală a industriei chimice americane constă în găsirea mijloacelor celor mai potrivite de mărire a beneficiilor la nivelul celor realizate cu 5—6 ani în urmă și care nu pot fi atinse datorită unor excedente de capacități de producție care, se pare, se vor menține și în anii 1971—1972. În această situație, pentru societățile care realizează unități gigantice cu împrumuturi bancare, orice întîrziere în punerea în funcțiune a instalației la parametrii proiectați poate duce la efecte economice dezastroase.

Toate aceste fenomene vor duce la o restrîngere a numărului de fabricanți de produse chimice de bază, putînd supraviețui concurenței numai firmele mari, care își îmbunătățesc continuu tehnologia de fabricație, precum și performanțele instalațiilor. Alți factori care în perspectivă nu pot influența pozitiv eficiența industriei chimice nord-americane sînt: schimbarea unor baze actuale de materii prime ieftine, ca efect al epuizării acestora, creșterea investiției specifice ca efect al măsurilor de prevenire a poluării mediului înconjurător sau al automatizării instalațiilor, creșterea prețului de cost al energiei electrice etc. În ceea ce privește materiile prime, ca urmare a scăderii rezervelor de gaze naturale se va ajunge pînă la sfîrșitul acestui deceniu la folosirea de hidrocarburi lichide ca materii prime pentru obținerea de etilenă și propilenă, pentru cel puțin o treime din necesar, ceea ce va duce la o scumpire atît a investițiilor și a cheltuielilor de exploatare, cît și a materiei prime. Perspectiva realistă a industriei chimice nord-americane a determinat o serie de importante concerne chimice să-și orienteze activitatea spre alte domenii mai promițătoare. În această situație se află și companii, ca Du Pont, Union Carbide, Monsanto și Dow Chemical, care ar putea rezista concurenței, dar care se orientează și spre diversificarea producției.

Tot datorită acestei conjuncturi, concernele chimice americane au început să investească importante capitaluri în străinătate. Astfel, numai în ultimii cinci ani, filialele din străinătate ale companiilor chimice americane au investit în diferite țări peste 1 miliard dolari, din care circa un sfert s-a investit în țările Pieței Comune. Pentru anii 1970—1971, în care industria chimică din S.U.A. are o dezvoltare mai lentă, volumul investițiilor alocate de companiile chimice în străinătate crește la trei miliarde de dolari, datorită faptului că companiile americane obțin beneficii mai mari pentru fiecare dolar investit în afara S.U.A. decît în interiorul țării.

Pe baza acestei politici de dezvoltare a marilor companii chimice, profilul industriei chimice americane prezintă tendința de a deveni în perspectivă un profil de conjunctură, în sensul că, produsele chimice de bază, care se pot produce în alte țări cu o manoperă mai ieftină și cu un cost mai redus de utilități, să fie importate în S.U.A. în cadrul acelorași companii producătoare, industria chimică orientîndu-se, în principal, spre produse noi sau cu tehnologii deosebite, care implică o foarte înaltă calificare a personalului.

Se prevede că companiile nord-americane cu profil chimic vor întîmpina greutăți în această tendință de a produce produse chimice de bază în țările în curs de dezvoltare, datorită tendinței inerente a acestora de a se industrializa în condiții de independență economică totală, așa încît prevederile de dezvoltare a industriei chimice din S.U.A. prin investiții de capital în alte țări nu apar prea optimiste.

Pe de altă parte, în ultimii ani, un număr tot mai mare de companii chimice vest-europene au început să se infiltreze pe piața americană prin investiții tot mai importante. În această situație se află companiile vest-germane Hoechst și BASF, compania olandeză AKZO, companiile elvețiene GEIGY și CIBA, precum și compania engleză ICI, a căror volum de investiții în S.U.A. compensează, în mare măsură, reținerea la dezvoltare a companiilor americane în propria lor țară.

Un alt aspect ce trebuie semnalat în industria chimică din S.U.A. în actualul deceniu este cel al extinderii profilului de fabricație în unele domenii adiacente sau neadiacente industriei chimice, fapt ce duce la situația că limitele tradiționale ale industriei chimice să devină tot mai confuze.

În prezent, numărul companiilor chimice care produc numai produse chimice este în continuă scădere, majoritatea companiilor trecînd rapid la o diversificare a producției în domeniul locuințelor, alimentației, îmbrăcămintei, mijloacelor de combatere a poluării, mijloacelor de transport, aparaturei medicale, electronicii, utilajului chimic, precum și în alte domenii industriale.

Multe companii chimice încearcă, pe baza experienței acumulate în domeniul tehnologiei chimiei, să valorifice diverse produse în forme diferite, nespecifice industriei chimice, dar care aduc beneficii. Astfel, unele companii au trecut la fabricarea unor sortimente variate de piele sintetică, de peluze artificiale pentru terenurile de sport sau de elemente prefabricate din materiale plastice, încercînd pe această cale să canalizeze o parte din producția proprie de materiale plastice.

În perioada 1971—1980 se vor modifica substanțial și relațiile dintre industria chimică și autoritățile de stat, ca urmare a necesității exploatării instalațiilor în condiții care să evite poluarea mediului înconjurător. Creșterea exigențelor populației în acest domeniu și determinarea unor legislații corespunzătoare acestor exigențe se apreciază că vor avea repercusiuni foarte importante asupra dezvoltării industriei chimice nord-americane.

Toate aceste fenomene fac ca mecanismele devenite tradiționale de cercetare a pieței și de determinare a perspectivelor pe care le poate avea un produs sau un procedeu nou să devină, din ce în ce mai inoperante la scara companiilor. Această situație a dus la necesitatea ca organizațiile guvernamentale să dirijeze anumite teme de cercetare și să determine, pe baza unor informații mult mai complete decît poate deține o companie, avantajele sau pericolele pe care le poate prezenta o nouă tehnologie și consecințele sociale, economice, politice și ecologice directe sau indirecte.

Deși, pînă în prezent, acest mod de control și coordonare a dezvoltării cu ajutorul unor organizații guvernamentale nu a căpătat o formă organizatorică definitivă, el a cîștigat în ultimul timp un număr tot mai mare de adepți, necesitatea determinării priorităților tehnologice de către stat devenind tot mai pregnantă chiar într-un stat capitalist.

În societatea tot mai complexă de mîine, luarea deciziei privind industrializarea unui nou produs sau procedeu în industria chimică, sub prisma influenței acestei acțiuni asupra întregei societăți, constituie oricum o problemă mai greu de rezolvat decît în urmă cu două-trei decenii, cînd, dacă un procedeu sau produs aducea beneficii el era industrializat astfel că, în viitor dezvoltarea industriei chimice în țările puternic industrializate ridică probleme tot mai grele.

★ ★ ★

Obținerea α — semihidratului după procedeul Giulini, datorită posibilității de a fi utilizat în construcție în condiții multiple și foarte variate, prezintă un interes din ce în ce mai mare. Ca materie primă se poate folosi fie gipsul natural, fie, mai ales fosfogipsul deșeu din industria acidului fosforic de cale umedă, produsul finit fiind de puritate mare.
Astfel, sînt în construcție fabrici în Canada, la Vancouver, în Republica Federală a Germaniei, precum și în Uniunea Sovietică, cu o capacitate de 1 200 t/zi. O instalație de 120 t/zi costă 2,5 mil. DM.

★

Producția de cauciuc sintetic ABS (acrilonitril-butadienă-stiren) a crescut în Anglia cu 20—25%/an, față de 15% înregistrate pentru celelalte materiale plastice.
De curînd a început să producă fabrica de la Hythe — Anglia, la capacitatea proiectată de 30 000 t/an. Investițiile au fost de 2 mil. lire și s-au realizat de CJB Projects.
Instalația aplică procedeul japonez Synthetic Rubber de obținere a cauciucului ABS, reacția realizîndu-se în două reactoare separate, placate cu sticlă și răcite cu amoniac.

★

De curînd, firma Krupp a terminat construcția unei fabrici pentru obținerea apei potabile din apa de mare, în insula St. Martin—marea Caraibilor, cu o capacitate zilnică de 1 000 m^3, pe două linii tehnologice identice.
Instalația aplică procedeul de evaporare forțată în mai multe trepte (douăzeci și patru), ce conduce la un preț de cost, inclusiv amortizările, de 4 DM/m^3. După amortizare prețul va scădea la 2 DM/m^3.
Evaporatoarele sînt astfel proiectate încît să permită un randament ridicat de 8 kg distilat/kg abur (67,7 kcal/kg distilat).

★

În Canada, la Laval (Quebec), a intrat în funcțiune, în cadrul combinatului construit aici în colaborare cu firma west-germană BASF, instalația de stiren poros, cu o capacitate anuală de 8 000 t. Investițiile au început la jumătatea anului 1969.
Tot aici se mai produc anual 45 000 t oxoalcooli, precum și anhidridă ftalică.

★

Industria chimică a Bulgariei este o ramură relativ nouă a economiei naționale, care s-a dezvoltat în ultimii 20—25 de ani. În perioada 1961—1970, industria chimică a înregistrat o creștere medie de 20%. În cursul anului 1969, producția acesteia a reprezentat 10% din producția industrială totală a țării, urmînd să ajungă în perioada 1971—1975 la 14%.
În prezent se produc anual 780 000 t îngrășăminte (100% substanță activă). Bulgaria dispune de mari instalații pentru fabricarea sodei calcinate, a clorului, a acidului sulfuric și a produselor anorganice de bază, precum și pentru prelucrarea anuală a 6,5 mil. t petrol brut. În acest fel au fost posibil construirea și darea în exploatare a numeroase uzine pentru producerea fibrelor poliacrilonitrilice și poliamidice, a butadienei și a cauciucului stirolen, a materialelor plastice.
În prezent se produc pe cap de locuitor mai mult de 95,5 kg îngrășăminte minerale și 42 kg sodă calcinată.
Perioada 1971—1975 va marca o creștere considerabilă, îndeosebi a producției de etilenă, propilenă, butadienă, benzen, stiren, paraxilen și de alte produse obținute prin prelucrarea petrolului brut.
Se va diversifica, de asemenea, producția de îngrășăminte minerale, satisfăcîndu-se cerințele agriculturii de a utiliza îngrășăminte complexe concentrate binare și ternare, prin construirea de mari combinate.
O nouă uzină de producere a sodei calcinate, printre cele mai mari din lume, va fi echipată cu utilaje de înaltă productivitate.
Ca urmare a necesarului mereu crescînd de policlorură de vinil, pînă la sfîrșitul anului 1975, producția de clor se va tripla.
De asemenea, se va dezvolta producția de coloranți, lacuri și vopsele, ca urmare a dezvoltării bazei de materii prime necesare acestui sector.
O creștere însemnată va înregistra în această perioadă și producția de pesticide și produse farmaceutice.
Industria de materiale plastice și cauciuc va înregistra un ritm anual de creștere, în medie, de 35%, față de 21% media pe întreaga industrie chimică.
Față de anul 1970, producția de fibre chimice va crește de patru ori în perioada cincinalului.

★

În Republica Federală a Germaniei, la Dormagen, pe Rin, în apropiere de Cologne, a fost dată în funcțiune una dintre cele mai mari instalații de epurare biologică a apelor reziduale din Europa, care aplică cele mai recente descoperiri în materie de epurare a apelor industriale. Investițiile au însumat 3,4 mil. D M și constituie contribuția a două întreprinderi, Bayer A.G. și Erdölchemie G.m.bH, în lupta contra poluării Rinului. Instalația poate trata întreaga cantitate de apă reziduală a unui oraș cu 1,3 mil. locuitori. Costurile anuale de exploatare sînt de 7 mil. D M.
Stația centrală, ce ocupă 2,5 ha, purifică zilnic, pe cale biologică, pînă la 65 000 m^3 apă reziduală provenită din industriile: petrochimică, intermediari organici, cauciuc sintetic, fibre sintetice și materiale plastice.
Înainte de epurarea propriu-zisă cu ajutorul a miliarde de bacterii grupate în macrocolonii, apele reziduale sînt supuse unui tratament fizic și chimic, de exemplu neutralizare și clarificare mecanică.
Instalația, în întregime automatizată, este deservită de 30 de persoane. Este prevăzut ca pînă în 1972 capacitatea zilnică de epurare să ajungă la 100 000 m^3.

★

Industria chimică a Iugoslaviei s-a dezvoltat în ultimul timp în următoarele direcții: petrochimie, îngrășăminte, produse farmaceutice, fibre sintetice, precum și lacuri și vopsele.
Rafinăriile de la Zagreb și Novi Sad produc materiile prime pentru petrochimie. Capacitățile de producție inițiale sînt: 300 000 t/an etilenă, 200 000 t/an clorură de vinil, 150 000 t/an polietilenă și 30 000 t/an polistirol.
Fibrele sintetice se produc la Loznica, și anume 7 200 t/an fibre tip Rayonne, 23 000 t/an fibre celulozice și 2 800 t/an celofan. Fibrele poliacrilice și poliamidice se fabrică, respectiv, la Skoplje Prizren și Moste.
Uzinele Galenika din Belgrad și Pliva din Zagreb sînt cunoscute pentru produsele lor farmaceutice. Acestea lucrează în colaborare cu firme similare din Occident.
Cel mai mare producător de lacuri și vopsele este uzina Krowos din Zagreb, a cărei producție reprezintă 30% din total.

★

În Japonia, la începutul lunii aprilie a acestui an, a intrat în funcțiune fabrica de dimetiltereftalat (DMT), construită în cadrul complexului de la Matsuyama, cu o capacitate anuală de 100 000 t, fiind una dintre cele mai mari de acest fel. DMT va servi ca intermediar la obținerea fibrelor poliesterice „Tetoron", într-o instalație cu o capacitate de 24 t/zi.
Cele două fabrici au început să fie construite în decembrie 1969 și au costat 20 bilioane yeni.

★

În Uniunea Sovietică, la Ischewsk, se construiește o instalație pentru obținerea pieselor din poliuretan expandat, necesare industriei de automobile. Aici se vor produce anual 7,2 mil. piese în 24 tipuri.
Uzina se realizează cu asistența tehnică a firmei vest-germane Bayer Lewerkusen, care asigură know-how-ul, consultații tehnice, o instalație mare de laborator, aparate de măsură și control, montajul și punerea în funcțiune.

★

În Belgia, la Heppignies, s-a terminat construcția fabricii de antibiotice, realizată de Societatea Coppée-Rust.
Noua uzină, care a costat 400 mil. F, se întinde pe o suprafață de 12 500 m^2, instalațiile fiind astfel concepute încît să poată fi ușor extinse. Ele constau din construcții productive, inclusiv recuperarea solvenților, precum și din construcții auxiliare.
Aici se vor produce cele mai importante și diverse antibiotice.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Densităţile soluţiilor apoase de monoetanolamină şi dietanolamină. În literatura de specialitate nu se găsesc indicaţii asupra valorilor densităţilor unor soluţii apoase de mono- şi dietanolamine la temperaturi peste 80°C. În lucrare s-au studiat aceste densităţi pentru soluţii apoase de mono- şi dietanolamine, în tot domeniul de concentraţii, la interval de temperatură 20—150°C, pentru soluţii de monoetanolamină, şi 20—200°C, pentru soluţii de dietanolamină. Rezultatele obţinute au fost reprezentate prin funcţii de compensare. Devierea relativă a funcţiei de compensare de la valorile măsurate a fost mai mică de 0,1%.

Aksmanović, M., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 11, iun. 1970, p. 687—689.

Coeficienţii Joule-Thomson izotermici şi adiabatici calculaţi şi măsuraţi pentru amestecuri de metan-etan. Cunoaşterea exactă a comportării termodinamice a amestecurilor de hidrocarburi gazoase este necesară pentru urmărirea multor procese din domeniul petrochimiei.
În lucrare au fost efectuate determinări ale coeficienţilor Joule-Thomson adiabatici pentru trei amestecuri de metan-etan în domeniul de temperatură — 59. . . + 35°F şi de presiuni 50—950 psia. S-au comparat datele de expansiune izotermice şi izentalpice determinate experimental cu cele prezise de o ecuaţie de stare BWR (Benedict-Webb-Rubin).
Diferenţa absolută medie între datele experimentale şi coeficienţii Joule-Thomson calculaţi pentru 47 puncte a fost 1,37%, iar cea între temperaturile calculate şi cele determinate experimental pentru 40 puncte la 10 linii de expansiune izentalpică a fost 0,67°F

Alkasab, K. A., Shah, J. M., Laverman, R. J. şi Budenholzer, P. A., Ind. Eng. Chem., Fundam., **10**, nr. 2, mai 1971, p. 237—244.

Despre natura complexului activ în reacţia de sinteză a amoniacului. Se propune o nouă teorie pentru explicarea mecanismului reacţiei catalitice de sinteză a amoniacului, bazată pe ipoteza că complexul activ al reacţiei studiate îl constituie azotul, care pătrunde în reţeaua cristalină a metalului folosit drept catalizator. S-a calculat valoarea entropiei complexului aflat în stare de activare, valoare care practic a corespuns cu cea obţinută pe baza datelor cinetice. S-a demonstrat că în urma pătrunderii azotului în metal are loc creşterea entropiei catalizatorului, fenomen care influenţează desfăşurarea proceselor ce au loc în decursul reacţiilor catalitice heterogene.

Tovbin, M. V. şi Satimirski, V. K., Ucr. Him. J., **37**, nr. 7, iul., 1971, p. 646—650.

Adsorbţia apei pe SiO_2, Al_2O_3 şi $SiO_2.Al_2O_3$. Relaţia dintre cantităţile de apă adsorbite fizic şi chimic. Pentru cunoaşterea interacţiunii între suprafeţele de SiO_2, Al_2O_3 şi $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ cu molecule de apă au fost efectuate măsurători ale suprafeţelor specifice, conţinutul de apă, precum şi izoterme de adsorbţie pentru apă. S-a constatat că la Al_2O_3, izotermele de adsorbţie sînt de tip II, cantitatea de apă adsorbită creşte cu ridicarea temperaturii tratamentului prealabil pentru Al_2O_3; la SiO_2, izotermele de adsorbţie sînt cam de tipul III, iar cantitatea de apă adsorbită este mai mare atunci cînd tratamentul prealabil se efectuează la temperaturi mai scăzute; la $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, tipul izotermelor de adsorbţie şi influenţa temperaturii tratamentului prealabil sînt similare ca la Al_2O_3, iar cantitatea apoi de adsorbţie creşte cu conţinutul în Al_2O_3.
Calculîndu-se apei raportul dintre apa adsorbită fizic şi cea chimiosorbită s-a găsit ca raportul H_2O: OH este de 1:2 la suprafaţa Al_2O_3 şi 1 : 1 la suprafaţa SiO_2. Din analiza izotermelor în cazul $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ rezultă că cantitatea de apă adsorbită este mai mare decît suma cantităţilor de apă adsorbite de fiecare component în parte, ceea ce arată că la suprafaţa SiO_2, în contact cu Al_2O_3, hidroxilarea la suprafaţă este mai mare decît la suprafaţa SiO_2 pur.

Morimoto, T., Nagao, M. şi Imai, J., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, nr. 5, mai 1971, p. 1 282—1 288.

Dependenţa dintre viteza iniţială de reducere a sistemului V_2O_5-MoO_3 şi energia de legătură a oxigenului cu suprafaţa. S-au determinat experimental valorile vitezelor WH_2 a reducerii superficiale cu hidrogen a catalizatorilor din sistemul V_2O_5-MoO_3 cu conţinuturi variabile de MoO_3 (20—50% MoO_3). S-a dedus ecuaţia care exprimă corelaţia dintre valorile WH_2 şi tensiunea de desorbţie de echilibru a oxigenului pe catalizatorii cercetaţi. Valorile găsite ale vitezelor de reducere superficială cu hidrogen a sistemelor cercetate pot fi utilizate pentru caracterizarea cinetică a energiilor de legătură ale oxigenului cu suprafaţa oxizilor din sistemele catalitice.

Golodeţ, G. I., Ilcenko, L. I. şi Piatniţki, I. I., Teoret. Experim. Him., **7**, nr. 3, mai-iun, 1971, p. 326—331.

Studiul activităţii catalitice a bisacetilacetonatului de cobalt (II) în reacţia de copolimerizare a cloralului cu fenilizocianat. Prin metoda spectrofotometrică şi cea a rezonanţei magnetice nucleare s-au putut stabili transformările structurale care au loc în sfera de coordinare a metalului, în cazul utilizării drept catalizator pentru reacţia de copolimerizare a cloralului cu fenilizocianat (în soluţie de tetrahidrofuran) a bisacetilacetonatului de cobalt (II). S-a stabilit influenţa pe care o exercită asupra procesului de reacţie catalitică ordinea de introducere a reactivilor în amestecul de reacţie.

Filippov, A. P., Spirin, I. L., Ghetmanciuk, I. P., Dreaghileva, R. I. şi Iaţimirski, K. B., Teoret. Experim. Him., 7, nr. 3, mai-iun., 1971, p. 340—346.

Un studiu teoretic asupra activităţii catalitice a sărurilor metalelor din grupa I-a la oxidarea în fază lichidă omogenă. A fost dezvoltată o consideraţie teoretică cu privire la activitatea catalitică a unor săruri ale metalelor din grupa I, în special, ale litiului. Studiul a urmărit lămurirea următoarelor aspecte:
— stările electronice ale sărurilor metalice, în special ale litiului, şi corelaţiile lor cu activitatea catalitică a catalizatorilor de tip sare;
— modul de interacţiune a catalizatorilor cu oxigenul molecular;
— proprietăţile chimice ale oxigenului molecular „activat" prin interacţiunea cu catalizatorii de tip sare.
Pentru acest studiu a fost aplicată metoda extinsă a lui Hückel pentru calcularea orbitalilor moleculari.

Ohkubo, K., Shimada, H., Shiotani, J. şi Okada, M., Bull. Chem. Soc. Japan., **44**, nr. 5, mai 1971, p. 1 188—1 193.

Otrăvirea unor particule poroase de catalizator. Un studiu experimental. În multe procese industriale, selectivitatea şi randamentul unui catalizator sînt controlate prin introducerea unor otrăvuri reversibile în curentul de alimentare.
În lucrare a fost studiată atît teoretic, cît şi experimental, influenţa unei otrăvi reversibile asupra vitezei de dezactivare a unui catalizator poros. Cercetările au fost efectuate atît cu catalizatori în pulbere cît şi cu particule de catalizatori poroşi. Atenţia deosebită s-a acordat rolului fenomenelor de transport în granulele de catalizator.
Rezultatele obţinute teoretic şi experimental, în suficientă concordanţă între ele, au arătat că viteza determinantă a procesului de otrăvire este practic controlată de difuziune.
O parte din datele obţinute au fost utilizate pentru prezicerea coeficienţilor de transfer de căldură între particulele solide şi curentul de reactanţi gazoşi.

* * * Ind. Eng. Chem., Fundam., **10**, nr. 2, mai-iun. 1971, p. 204—221.

Activarea cu acid clorhidric gazos a catalizatorilor de aluminiu şi platină—aluminiu. A fost studiată activarea cu acid clorhidric anhidru a catalizatorilor de alumină şi platină — aluminiu în domeniul de temperaturi 900—1 400°F, pentru obţinerea unui catalizator adecvat pentru izomerizarea butanului la 150°F şi presiune atmosferică. S-a constatat că platina — alumină este un catalizator mai activ decît alumina. Otrăvirea catalizatorului activat cu H_2S indică participarea directă a platinei la izomerizare.

Hidrogenul cu care s-a pretratat catalizatorul înainte de activare descreşte capacitatea de adsorbţie a otrăvurilor pe platină — alumină în timpul clorurării.
Au fost efectuate măsurători de difracţie cu raze X asupra cristalitelor de platină cînd catalizatorul de platină-aluminiu înainte de activare cu acid clorhidric, a fost uscat la 1200°F în atmosferă de hidrogen, azot, şi azot urmat de hidrogen; cristalitele au fost însă prea mici pentru a putea da indicaţii atunci cînd încălzirea a fost făcută în hidrogen.

Myers, J. W., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **10**, nr. 2, iun. 1971, p. 200–203.

Reducerea catalitică a bioxidului de sulf pe catalizatorii bifuncţionali fier-alumină. Conversia bioxidului de sulf elementar este o problemă de importanţă industrială crescîndă.
Reacţia: $2\,CO + SO_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 1/2\,S_2$, deşi bine cunoscută, se produce însă lent în absenţa de catalizatori, chiar la 950°C. În lucrare a fost studiată reacţia de reducere a SO_2 în concentraţii mici cu CO folosindu-se drept catalizator amestecuri peletizate de alumină şi pulberi de fier. S-a constatat că viteza reacţiei catalitice, la 500°C, depinde în esenţă de conţinutul în fier din catalizatorul binar, şi anume: rezultate optime sînt obţinute cînd conţinutul de fier, proaspăt redus este de 43%. Efectul sinergetic sensibil observat la amestecurile fier—alumină nu poate fi interpretat prin acţiunea antisinterizantă sau de suport a aluminei asupra fierului. Se conchide deci că reacţia de reducere a SO_2, în concentraţii mici, de către CO, la temperaturi scăzute se produce pe un catalizator bifuncţional printr-un mecanism dual, interfaţa între alumină şi fier fiind mai activă decît fiecare component în parte.

Khalafalla, S. E., Foerster, E. F. şi Haas, L. A., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **10**, nr. 2, iun. 1971, p. 133–137.

INGINERIE CHIMICĂ

Vaporizarea continuă pentru uscarea lichidelor organice. Uscarea lichidelor organice se efectuează de multe ori prin distilare în coloane cu talere. Cînd, însă, apa are o solubilitate redusă în lichide şi, deci, o valoare K în solvent ridicată, eficacitatea talerelor este slabă. În unele sisteme de uscare, aplicate industrial, însăşi coloana are un efect de separare asupra unor stări de echilibru. Pentru asemenea sisteme, o metodă alternativă de uscare este vaporizarea continuă în mai multe trepte.
Sînt arătate principiile fundamentale şi caracteristicile uscării prin distilare, convenţionale, şi uscării prin vaporizare.
Ca exemplu ilustrativ a fost dată uscarea *n*-hexanului.

* * * Brit. Chem. Eng., **16**, nr. 8, aug. 1971, p. 696–697.

Influenţa variaţiei la coeficientul de dilatare volumară asupra transferului de căldură prin convecţie liberă. Se face o examinare critică a expresiilor cantitative folosite pentru măsurarea influenţelor dilatării lichidelor la convecţia liberă, considerîndu-se, în mod special, coeficientul de dilatare volumară β. Compararea rezultatului obţinut la folosirea unei valori constante pentru β cu acel obţinut folosind o valoare mai reală pentru coeficient a dovedit că tehnicile obişnuite care folosesc valori constante pentru β nu sînt adecvate şi că alegerea optimă a expresiei pentru coeficient are o deosebită importanţă.

Barron, H. şi Sitharamarao, T. L., Brit. Chem. Eng., **16**, nr. 8, aug. 1971, p. 704–705.

Ecuaţii comune pentru transferul de căldură la convecţia laminară liberă, condensarea de filme şi evaporarea de filme. În literatura de specialitate există o serie de relaţii pentru calcularea coeficienţilor de transfer de căldură, la convecţia laminară liberă, condensarea de filme şi evaporarea de filme, relaţii care nu permit însă recunoaşterea completă a ceea ce este comun în aceste procese. De asemenea nu se cunosc relaţii pentru anumite cazuri speciale.
În lucrare s-a căutat să se simplifice modul de concepţie uzual printr-o interpretare comună. S-au definit coeficienţii caracteristici uniformi pentru transferul de căldură în cele trei cazuri. Cu ajutorul lor s-au descris apoi, prin aceleaşi relaţii, aceste trei tipuri de schimbători de căldură. În plus, aceşti coeficienţi permit şi considerarea corectă a formelor variabile ale corpurilor.
Pentru transferul de căldură în exteriorul unor tuburi orizontale şi verticale cu diametrul mic în raport cu grosimea stratului limită au fost stabilite ecuaţii de aproximare simplificate. Pentru calculul transferului de căldură prin radiaţie şi evaporarea de filme s-a indicat un procedeu iterativ.
Relaţiile de transfer de căldură propuse dau rezultate identice şi chiar mai bune decît relaţiile cunoscute. De asemenea permit calcularea unor procese pentru care nu au existat relaţii.

Rootzel, W., Chem.—Ing.—Tech., **43**, nr. 14, iul. 1971, p. 785–791.

Distribuţia duratelor de şedere în fază gazoasă a unui contactor gaz-lichid. I. Modele teoretice. Distribuţia duratelor de şedere în fază gazoasă a coloanelor cu garnitura pentru absorbţia gaz-lichid influenţează considerabil eficacitatea transferului de căldură.
În lucrare se propun trei modele matematice pentru interpretarea rezultatelor experimentale cu privire la distribuţia duratelor de şedere în fază gazoasă a unui contactor gaz-lichid, şi anume: modelul piston difuzional schimbător de materie cu zone stagnante; modelul piston difuzional; modelul schimbător de materie cu zone stagnante.
O metodă originală, care constă în compararea funcţiei de transfer experimentale cu cea a fiecăruia din modelele teoretice, permite optimizarea rapidă a parametrilor modelelor în spaţiul lui Laplace.

Midoux, N. şi Charpantier, J. C., Chim. Ind., Génie Chim., **104**, nr. 11, iun. 1971, p. 1 447–1 453.

Folosirea celulelor cu diafragmă la temperaturi ridicate. Proiectarea unor instalaţii de inginerie chimică necesită deseori cunoaşterea coeficienţilor de difuziune în fază lichidă la temperaturi ridicate. Măsurarea pe cale experimentală a coeficienţilor de difuziune în lichide este însă destul de anevoioasă.
În lucrare se prezintă o formă modificată de celulă cu diafragmă adecvată pentru măsurători la temperaturi ridicate a coeficienţilor de difuziune în sistemul acetonă-benzen. Ecuaţiile de difuziune adecvate acestei celule au fost aplicate pentru derivarea unei metode simple de calcul al coeficienţilor de difuziune diferenţială din date experimentale. Corecţia pentru modificarea de volum la amestecare este mică. Rezultatele experimentale arată că metodele convenţionale unde se face extrapolarea datelor obţinute prin difuziune sînt neadecuate.

Fell, Ch, J. D. şi Hutchison, H. P., Ind. Eng. Chem., Fundam., **10**, nr. 2, mai 1971, p. 303–307.

Desalifiere prin congelare. A fost elaborată o tehnologie completă de desalifiere a apelor sărate bazată pe un proces de răcire şi îngheţare, urmat de separarea cristalelor formate de apă pură de restul de soluţie sărată. Se prezintă fluxul tehnologic al procedeului de desalifiere „Simon-Carves/UKAEA", în care se foloseşte drept agent frigorific *n*-butanul. Procedeul a fost experimentat cu rezultate bune la scară de laborator şi pilot, preconizîndu-se construcţia unei instalaţii prototip industriale.

Kennawag, T., Chem. Proc. Eng., **52**, nr. 6, iun. 1971, p. 91–92.

Metodă de optimizare pentru procese bazate pe termodinamica unor sisteme care nu sînt în echilibru şi aplicarea la desalinare prin termocompresiune. Unele procese fizico-chimice (electrochimice, distilare, adsorbţie etc.) au fost interpretate teoretic ca metode ale termodinamicii fenomenelor ireversibile. Cîteva din aceste metode au fost aplicate şi la studiul separărilor cu membrane.
În lucrare se arată importanţa pierderii de travaliu prin producerea de entropie în cazul multor procese însoţite de un schimb de energie cu exteriorul. Se parvine, pe bază de ipoteze şi aproximării, la o expresie pentru pierderea de travaliu, care expresie poate fi aplicată în diferite cazuri, ca, de exemplu, la metoda de optimizare a unor procese.
Ca aplicaţie a metodei expuse se arată optimizarea părţii esenţiale dintr-o instalaţie de desalinare prin termocompresiune.

Parrini, G., Ing. Chim. Ital. **7**, nr. 7–8, iul. aug. 1971, p. 99–103.

CHIMIE ANORGANICĂ

Acţiunea acidului clorhidric asupra sintezei fenilclorisilanilor. S-a cercetat acţiunea acidului clorhidric asupra procesului de sinteză directă a fenilclorsilanilor din siliciu pur şi clorbenzen în prezenţa unor catalizatori de cupru. S-a stabilit că prezenţa HCl atenuează desfăşurarea reacţiilor secundare, în special a celor care duc la formarea de bifenil-

și polifenilclorsilani, favorizînd formarea produsului principal al reacției. În același timp, prezența HCl are și un efect nefavorabil, deoarece duce la formarea tetraclorsilanului. S-a stabilit experimental că adausul optim de acid clorhidric este de 25—35% (față de clorbenzen).

Rathousky, J. și Kruchna, O., Chem. Prům., 21(46), nr. 6, iun. 1971, p. 259—264.

Salifierea cu clorură de potasiu utilizată ca metodă de precipitare a fluotantalatului de potasiu din leșiile de la cristalizare. A fost pus la punct un procedeu pentru precipitarea K_2TaF_7 din leșiile rezultate de la cristalizare în procesul de descompunere a concentratelor de tantalit cu K_2SiF_7 și KCl. S-a stabilit că în cazul unor soluții cu un conținut de circa 14 g/l K_2TaF_7, la adăugare treptată de KCl, atunci cînd concentrația acesteia ajunge la circa 20 g/l KCl, se produce o depunere bruscă de K_2TaF_7, cu un randament de cristalizare de circa 87%. Prin aplicarea procedeului propus, randamentul total de extracție al tantalului se ridică pînă la 95%.

Syryczynska, B., Przem. Chem., 50, nr. 6, iun. 1971, p. 367—369.

Fluorurarea aluminiului, fierului și a cromului cu fluosilicat de sodiu. S-a cercetat cinetica reacțiilor dintre Al_2O_3, Cr_2O_3 și Fe_2O_3 cu Na_2SiF_6 la temperaturi de 750 și 800°C cum și cinetica reacțiilor unor amestecuri sintetice formate din oxizii de mai sus cu Na_2SiF_6. De asemenea s-a cercetat și cinetica fluorurării unui concentrat natural cu compoziția: TiO_2 — 48,5%; SiO_2 — 40,5%; Al_2O_3 — 3,2%; Fe_2O_3 — 2,8%; Cr_2O_3 — 5,0%. Reacția principală dintre fluosilicatul de sodiu și oxidul corespunzător are loc conform schemei:

$$6Na_2SiF_6 + 2M_2O_3 \rightarrow 4Na_3MF_6 + 3SiF_4 + SiO_2$$

S-au studiat condițiile de leșiere cu acizi minerali a produselor reacțiilor de mai sus și variația potențialului izobar-izometric al reacțiilor de formare a fluorurilor simple conform reacției:

$$2M_2O_3 + 6Na_2SiF_6 \rightleftarrows 4MF_3 + 12NaF + 3SiF_4 + 3SiO_2$$

Cernov, R. V., Delimarski, I. R. și Noga, P. V., Ucr. Him. J., 37, nr. 6, 1971, p. 523—527.

Extracția zirconiului și hafniului din soluții de alcool—acid sulfuric cu tributilfosfat. S-a cercetat extracția zirconiului și hafniului cu o soluție de 30% tributilfosfat în tetraclorură de carbon, din soluții de acid sulfuric în prezență de alcooli miscibili cu apă (metilic, etilic, propilic și izopropilic). S-a stabilit că adausurile de alcool măresc sensibil extracția celor două metale. Gradul de extracție variază în funcție de aciditatea mediului și de tipul și concentrația alcoolului introdus în mediul de extracție.

Jarovski, F. G. și Kostova, R. V., Ucr. Him. J., 37, nr. 7, iul., 1971, p. 694—697.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Separarea acidului clorhidric gazos și a apei prin distilare extractivă cu acid sulfuric. Obținerea acidului clorhidric concentrat sau gazos din acid clorhidric diluat nu este posibilă prin rectificare uzuală datorită azeotropului cu 20% greutate HCl. Separarea se poate realiza, însă, prin distilare extractivă, adică cu ajutorul unor adaosuri de substanțe deshidratante, ca $CaCl_2$ sau H_2SO_4.

În articol se descrie procedeul de separare a acidului clorhidric gazos și apei prin distilare cu acid sulfuric, într-o coloană de grafit impregnat cu o rășină sintetică. Ca bază pentru explicarea distilării s-a studiat diagrama de fierbere $HCl/H_2SO_4/H_2O$ izobar la 750 torr. S-au constatat mari diferențe între indicațiile date de Lutschinskij și rezultatele autorului, în sensul că așa numita linie pseudoazeotropă (adică curba în diagrama triunghiulară în care raportul concentrațiilor HCl și H_2O în lichid și în vapori este același) are o desfășurare mult mai favorabilă. S-au efectuat distilări continue cu o coloană de laborator care au dovedit că în condiții de lucru adecvate, de la baza coloanei se poate scoate un acid sulfuric practic lipsit de acid clorhidric, ceea ce înseamnă că în timpul concentrării nu se produc pierderi însemnate de HCl.

Grewer, Th., Chem.—Ing.—Tech., 43, nr. 11, iun. 1971, p. 655—658.

Cercetări asupra utilizării saramurilor concentrate provenite din minele de cărbuni pentru obținerea electrolitică a clorului. S-au studiat experimental condițiile de valorificare a apelor sărate din minele de cărbuni în vederea utilizării acestora ca saramuri în electroliza NaCl cu diafragmă și cu mercur. Tehnologia elaborată prevede în prima etapă concentrarea apelor de mină într-o instalație cu vid, urmată de purificarea obișnuită a saramurii. Saramurile obținute în modul arătat au putut fi utilizate cu rezultate bune în electroliză. Se dau schema de principiu a instalației, schema fluxului tehnologic și secțiunile celulelor de electroliză utilizate în experimentare.

Gnot, W. și Blasiak, E., Prem. Chem., 50, nr. 6, iun. 1971, p. 363—367.

Valorificarea sulfului din gazele de cocs. Se prezintă principalele procedee industriale, precum și cele aflate încă în fază de cercetare privitor la epurarea de SO_2 a gazelor reziduale din termocentrale, fabricile de acid sulfuric și diferite industrii chimice. Se prezintă 10 procedee de purificare a gazelor concomitent cu valorificarea SO_2, dintre care cele mai importante sînt: procedeul uscat cu var, procedeul cu cărbune activ, procedeul de oxidare catalitică („Cat-Ox''), procedeul cu oxid de magneziu, procedeele amoniacale. Se dau schemele de principiu ale celor mai importante procedee și se fac unele considerații asupra economicității acestora.

Leszczynski, St., Chemik, 24, nr. 5, mai 1971, p. 167—173.

Utilizarea deșeurilor din industria îngrășămintelor fosforoase drept materie primă pentru obținerea fluorului. Sînt prezentate date privitor la producția fluorurii de calciu, consumul acesteia și rezervele mondiale de fluor pe care le reprezintă minereurile fosfatice. Se dau bilanțurile fluorului din tehnologiile de obținere a îngrășămintelor fosforoase și a acidului fosforic și se analizează căile posibile de mărire a extracției fluorului în industria produselor fosforoase. Se accentuează necesitatea difluorării produselor gazoase cu conținut de fluor atît din punctul de vedere al recuperării acestuia, cît și din considerente sanitare.

Zaițev, V. A., Rodin, V. I., Gromov, B. V., Arhipova, L. N. Senin, V. N., Novikov, A. A. și Repenkova, T. G., Him. Prom., nr. 8, 1971, p. 593—597.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Mecanismul de reducere a fosfatului de calciu cu reducători gazoși. S-a cercetat mecanismul de reducere a meta- piro- și ortofosfatului de calciu cu reducător gazoși (CH_4, C_2H_2, H_2, CO). S-a stabilit că meta-și pirofosfatul de calciu se descompun la temperaturi ridicate, punînd în libertate P_2O_5. În decursul procesului de reducere oxidul de calciu nu este pus în libertate, ci se consumă pentru creșterea saturației de coordinație a ionilor polimerizați PO_3^- și $P_2O_7^{4-}$. În timpul reducerii $Ca_3(PO_4)_2$ oxidul de calciu se separă formînd o fază distinctă. În prezență de SiO_2 sau Al_2O_3 ($CaO/SiO_2 = 1$; $CaO/Al_2O_3 = 1$), CaO se leagă ca metasilicat sau aluminat de calciu. Sistemul Ca—O—P în prezența reducătorilor reprezintă un sistem complex, care conține următorii compuși: $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_3)_2$, Ca_3P_2, CaO și P elementar.

Klimovici, A. I., Dubrovski, V. P. și Kriklivîi, D. I. Him. Prom., nr. 8, 1971, p. 590—593.

Scăderea conținutului de biuret în ureea granulată. Pe baza datelor experimentale a fost elaborat un nou flux tehnologic de granulare a ureei, cu recirculare totală a soluțiilor, care asigură reducerea conținutului de biuret în produsul finit pînă la 0,8%. S-a stabilit că în tehnologia de fabricare a ureei creșterea cea mai importantă a conținutului de biuret intervine în decursul primei trepte de distilare și în etapa de evaporare. S-a determinat creșterea cantitativă a conținutului de biuret în toate etapele procesului tehnologic în funcție de temperatură, presiune și durata de menținere a soluțiilor de uree în utilajele tehnologice.

Se recomandă parametrii tehnologici optimi care asigură o impuritate minimă a ureei în cadrul tehnologiei elaborate.

Margunova, E. T., Malinovski, M. S., Matkovski, A. N., Abrosimova, A. M., Kașuba, I. I. și Bairak, V. I., Him. Prom., nr. 8, 1971, p. 586—588.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Influența solvenților asupra extracției telurului (IV) din soluții clorhidrice cu tributilfosfat. Repartiția telurului între soluțiile de acid clorhidric și soluțiile de tributilfosfat în $CHCl_3$, CCl_4, benzen, toluen, *m*-xilen, etilbenzen, clorbenzen, hexan, dicloretan, nitrobenzen, depinde într-o mare măsură de natura solventului folosit. Coeficienții de repartiție a telurului se măresc în cazul înlocuirii unui solvent prin

altul în ordinea arătată în seria de mai sus, rezultatele optime obţinîndu-se în cazul nitrobenzenului. Au fost stabilite condiţiile optime de extracţie şi s-au calculat valorile coeficienţilor de repartiţie pentru toate sistemele „agent de extracţie-solvent" studiate.

Siheeva, L. V. şi Celţov, I. P., J. Neorg. Him., **16**, nr. 6, iun, 1971, p. 1 677–1 682.

Valorificarea hidrometalurgică a reniului din soluţiile deşeu de la metalurgia cuprului. S-au cercetat posibilităţile de valorificare a reniului care se acumulează în soluţia recirculată, folosită pentru desprăfuirea umedă a gazelor de convertizor în uzinele pirometalurgice de cupru. Procedeul se bazează pe tratarea soluţiei recirculate de acid sulfuric cu hidrogen sulfurat, avînd loc precipitarea sulfurilor metalice, inclusiv a reniului. A fost elaborat la scară pilot fluxul tehnologic de obţinere a sulfurii de reniu tehnice şi de valorificare a acesteia sub formă de perrenat de amoniu. Randamentul de separare a reniului (ca perrenat de amoniu pur) a fost de 40%.

Charewicz, W., Rudy Metale Niezelazne, **16**, nr. 5, mai 1971, p. 225–229.

Extracţia reniului din soluţii de acid clorhidric. II. A fost pus la punct, la scară pilot, un procedeu de valorificare a reniului sub formă de perrenat de amoniu, bazat pe extracţia reniului din soluţii clorhidrice (5N HCl) cu diferiţi compuşi organici (cetone, alcooli, amine ş.a.). Randamente de extracţie bune s-au obţinut în special cu alcooli (dietilic, metil-etilic, izoamilic, *n*-hexilic), tributilfosfat, unele amine secundare şi ternare. S-au trasat izotermele repartiţiei reniului în cazul celor mai buni agenţi de extracţie şi s-a studiat influenţa pe care o exercită asupra procesului temperatura şi adausurile de acizi şi săruri anorganice.

Pajak, I., Rudy Metale Niezelazne, **16**, nr. 5, mai 1971, p. 242–248.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Sistemele $GeBr_4$ cu CBr_4, $SiBr_4$, $TiBr_4$, $SnBr_4$. Tetrabromura de germaniu constituie un material de perspectivă pentru obţinerea peliculelor epitaxiale de germaniu prin reducerea $GeBr_4$ cu hidrogen şi din acest motiv este actuală obţinerea $GeBr_4$ de înaltă puritate prin recristalizare zonară. Deoarece în procesul de zonare intervin dificultăţi la îndepărtarea compuşilor elementelor grupei a IV-a, s-au cercetat diagramele de echilibru ale sistemelor: $GeBr_4$—CBr_4, $GeBr_4$—$SiBr_4$, $GeBr_4$—$TiBr_4$ şi $GeBr_4$—$SnBr_4$. S-au trasat diagramele corespunzătoare şi s-au calculat valorile coeficienţilor de repartiţie a tetrabromurilor elementelor din grupa a IV-a în $GeBr_4$.

Kurdiumov, G. M., Molociko, V. A. şi Keizik, G. P., J. Neorg. Him., **16**, nr. 6, iun, 1971, p. 1 725–1 727.

CHIMIE ORGANICĂ

Oxidarea cu sulf a olefinelor la cetone. În condiţii adecvate de reacţie, olefine alifatice liniare şi ciclice pot fi convertite în cetone, cu randamente bune (40—50% mol.), folosind sulf în prezenţă de apă, ca agent de oxidare. Produsele secundare obţinute au fost olefine rezultate prin transpoziţie, mercaptani şi sulfuri. Prin tratarea amestecului de reacţie cu un echivalent de sulf, mercaptanii sînt trecuţi în sulfuri. După separarea cetonei prin distilare, reziduul poate fi supus unei reciclări; ca urmare, randamentul în cetonă poate fi ridicat la circa 90% mol, în raport cu cetona convertită. Cantităţile mici de tiofeni şi tetrahidrotiofeni pot fi îndepărtate din cetonă prin operaţii adecvate (clorurare selectivă şi distilare).

Suzuki, S. şi Randsley, D. L., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **10**, nr. 2, iun. 1971, p. 179–183.

Sintezele unor 1-naftilmetil-carbamaţi hidroxilaţi la nucleu. Izomerii 6 şi 7. Studii recente cu privire la metabolismul carbarilului în unele plante au arătat necesitatea preparării de hidroxi-1-naftilmetilcarbamaţi, în care grupa hidroxi să fie în poziţia β, adică în poziţia 3, 6 sau 7. Sînt descrise sintezele a doi derivaţi de la β-hidroxicarbanil, şi anume 7- (şi 6-) hidroxi-1-naftilmetilcarbamat. Pentru cunoaşterea structurii compuşilor implicaţi în aceste sinteze au fost efectuate spectre I.R., RMN şi de masă.

Durden, Jr. J. A., J. Agr. Food. Chem., **19**, nr. 3, mai-iun. 1971, p. 432–440.

Mecanismul pirolizei acetilenei. Mecanismul pirolizei acetilenei nu este bine cunoscut, în parte datorită dificultăţilor analitice legate de obţinerea unor date cu produşi reactivi, cum şi influenţelor diferite ale unor reacţii eterogene.

În lucrare a fost studiată cinetica pirolizei acetilenei într-un larg domeniu de temperatură (700—2 400°K). Se consideră că piroliza decurge după un mecanism radicalic, reacţia de iniţiere fiind:

$$2\ C_2H_2 \rightarrow \cdot C_2H + \cdot C_2H_3$$

Din reacţiile următoare de adiţie, extragere şi descompunere ale radicalilor implicaţi se trag concluzii cu privire la natura produşilor obţinuţi, cum şi la cinetica reacţiei de piroliză acetilenei.

Bach, M. H., Can. J. Chem. **49**, nr. 7, iul. 1971, p. 2 199–2 204.

MEDICAMENTE

Relaţii între proprietăţile fizico-chimice, reactivitatea chimică şi activitatea de anestezie locală a unor esteri β-dietilaminoetilici ai acidului benzoic 4-substituit (paracaine). A fost sintetizată o serie de esteri dietilaminoetilici ai acidului benzoic 4-substituit cu grupe donoare de electroni către restul fenil şi grupa carbonil (efect + M) sau cu grupe atrăgătoare de electroni din aceste părţi ale moleculelor (efect -M). Acestora li s-a determinat o serie de proprietăţi fizico-chimice: pK_a, solubilitate, coeficientul de repartiţie, activitatea superficială, adsorbţia pe cărbune etc., precum şi spectrele I.R., constantele de viteză şi capacitatea de legare la albumine. S-a constatat că între proprietăţile fizico-chimice şi activitatea de anestezie locală nu se poate stabili o corelaţie; în schimb, între reactivitatea chimică şi aceastã activitate există o legătură, şi anume, reactivitatea grupei carbonil favorizează activitatea cînd în poziţia 4 a nucleului benzenic sînt substituente grupe donoare de electroni. De asemenea, s-a constatat o corelaţie între capacitatea de legare a albuminei şi activitatea de anestezie locală.

Büchi, J., Bruhin, H. K. şi Perlia, X., Arzneim.-Forsch. (Drug. Res.), **21**, nr. 7, iul. 1971, p. 1 003–1 017.

ANTIDĂUNĂTORI

Relaţie între structura chimică şi activitatea ierbicidă în dimetilpropenilbenzamide. Dimetilpropenilbenzamidele s-au dovedit a avea activitate de ierbicide selective.

În lucrare sînt discutaţi parametrii structurali care duc la o activitate optimă în compuşi. S-a constatat că la alchil-3,5-diclorbenzamide N-saturate activitatea ierbicidă este intensificată de nesaturarea β, γ şi potenţiată de grupe α, α-dimetil. În dimetilpropenilbenzamide, grupele clor substituite în nucleul aromatic favorizează activitatea ierbicidă a compusului, în special cînd se găsesc în poziţia 3 şi 5.

Substituiţi în poziţia 4 sînt mai eficace decît cele în poziţia 2.

Swithenbank, C. Mc. Nulty, P. J., şi Viste, K. L. În. Agr. Food, Chem. 19, nr. 3, mai-iun. 1971, p. 417–421.

APE REZIDUALE. POLUARE

Poluarea atmosferică datorită instalaţiilor de electroliză a aluminiului. Gazele degajate în procesul de obţinere electrolitică a aluminiului conţin o serie de substanţe nocive, printre care rolul cel mai important îl au compuşii fluorului. Se prezintă date privitor la natura produselor poluante degajate la electroliza aluminiului, concentraţiile acestora, acţiunea compuşilor fluorului asupra organismului omenesc şi principalele metode de combatere a poluării atmosferice cu fluor. În afară de procedeele umede cunoscute de epurare a gazelor de fluor, în ultimul timp au fost elaborate unele procedee noi, printre care se numără şi procedeul uscat, bazat pe chemosorbţie.

Ball, D. F. şi Dawson, P. R., Chem. Process. Eng., **52**, nr. 6, iun. 1971, p. 49–54.

Ape reziduale. Poluare. Studiul adsorbţiei substanţelor superficial active neionogene pe diferiţi adsorbanţi. În vederea stabilirii condiţiilor optime de îndepărtare prin adsorbţie a substanţelor superficial active din apele reziduale, s-a cercetat procesul de adsorbţie al acestora pe o serie

de adsorbanți, și anume: cărbuni activi, hidroxid de aluminiu proaspăt precipitat, adsorbanți naturali (bentonită, turbă, argilă). Cea mai mare capacitate de reținere a substanțelor superficial active neionogene o au: cărbunele granulat AG-5 și antracitul activat. Cărbunii activi pulverulenți, deși prezintă o mare capacitate de adsorbție, nu pot avea aplicații largi în practică datorită dificultăților de separarea suspensiilor de cărbune din reziduurile purificate.

Koganovski, A. M., Klimenko, N. A. și Panceko, N. P. Ucr. Him. J., **37**, nr. 7, iul. p. 701–706.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea polarografică a acidului izoftalic în poliesteri nesaturați. A fost pusă la punct o metodă polarografică pentru determinarea cantitativă a acidului izoftalic în rășini poliesterice nesaturate în prezență de stiren, polialcooli și acizi organici (maleic, fumaric, malic).
Metoda se bazează pe intrarea acidului izoftalic, inactiv din punct de vedere polarografic, obținîndu-se 5-nitroderivatul acestuia, care poate fi redus pe electrodul cu picătură de mercur. Nitroesterii compușilor hidroxilici, care interferează în timpul reducerii cu produsul analizat, se îndepărtează în prealabil prin hidroliză acidă. Eroarea relativă a metodei este de maximum $\pm$ 1%.

Krátky, B. și Novák, V., Chem. Prům., **21/46**, nr. 7, iul. 1971, p. 340–344.

Aparat de laborator pentru pregătirea probelor pentru determinarea spectrală a cantităților mici de arsen și antimoniu. A fost construit un aparat de laborator, din sticlă, în care se efectuează concentrarea impurităților de antimoniu și arsen din substanțe de înaltă puritate, în care conținutul acestor impurități este de ordinul 10^{-5}%. Probele analizate se descompun într-un balon cu degajare de hidrogen antimoniat și hidrogen arseniat, care sînt apoi descompuse termic într-un tub capilar din sticlă, metalele depundîndu-se pe pereții tubului. Se scoate capilara, se macină, iar pulberea obținută se introduce în electrodul pentru analiză spectrală.

Tesařik, B., Chem. Prům., **21/46**, nr. 7, iul. 1971, p. 352–353.

Determinarea taliului cu ajutorul chemiluminiscenței. S-a stabilit că fenomenul de chemiluminiscență care are loc în urma reacției dintre lucigenină și apă oxigenată în mediu alcalin, se intensifică în prezența ionilor de taliu trivalent. A fost elaborată o nouă metodă cantitativă pentru determinarea taliului, bazată pe măsurarea maximului de intensitate luminoasă produs prin reacția arătată.
Sensibilitatea metodei este de 4 micrograme Tl și 1 ml soluție. A fost pusă la punct și metoda de determinare a microimpurităților de taliu în indiul metalic, după o prealabilă extracție a taliului cu eter dietilic în soluție clorhidrică. Eroarea relativă medie a metodei este + 4,5%.

Dubovenko, L. I. și Tovmasian, A. P., Ucr. Him. J., **37**, nr. 8, aug. 1971, p. 845–847.

Studiul condițiilor de formare a unui compus fluorescent al tantalului cu morina și apă oxigenată. A fost cercetat un nou compus fluorescent al tantalului cu morina și apă oxigenată. Complexul obținut se descompune în mediu apos, este însă stabil în alcool butilic și se poate extrage cu ajutorul acestuia, dînd soluții a căror fluorescență se menține timp de 30—40 minute. Condițiile optime de formare a complexului sînt: pH = 3; raportul în soluție [Ta]: [morină] = 1:1; la spectrofotometrare $\lambda_{max.}$ = 410—420 nm, iar maximum de fluorescență al complexului este $\lambda_{max.}^{mediu}$ = 510 nm.

Pilipenko, A. T., Volkova, A. I. și Jebeńaev, A. I., Ucr. Him. J., **37**, nr. 6, 1971, p. 578–581.

Determinarea vanadiului din mercur cu ajutorul reacției de oxidare a pirocatehinei cu persulfat de amoniu. S-a cercetat acțiunea catalitică pe care o exercită ionii de vanadiu prezenți în soluție asupra procesului de oxidare a pirocatehinei cu persulfat de amoniu și s-au stabilit condițiile optime de efectuare a reacției arătate, în vederea folosirii acesteia în scopuri analitice. Determinarea cantitativă fotometrică a vanadiului prin noua metodă este deranjată de prezența unor cantități de 40 de ori mai mari de Mo, Cr și de 100 ori mai mari de Ti și nu este deranjată de prezența unor cantități de 3 000 ori mai mari de Ge, Cu, Nb, Ta, Mg, Ca, Co, Ni, Zn, Cd. Bi, Mn, Sn, Ga, In, Tl, Al, Fe, Na, Hg și de 1 000 ori mai mari de Pb, Ag, acid sulfosalicilic, ioni oxalat, tartrat, citrat.
Bakal, G. F. și Liseţkaia, G. S., Ucr. Him. J., **37**, nr. 6, 1971, p. 594–597.

Determinarea titrimetica a niobiului în concentratele de piroclor și de niobiu. A fost elaborată o nouă metodă de dozare rapidă a pentoxidului de niobiu în concentratele de piroclor și de niobiu. Metoda se bazează pe diferența dintre vitezele de reacție a apei oxigenate libere și a celei legate cu permanganatul de potasiu în soluții 0,3—0,5 M H_2SO_4, la 20°C. În aceste condiții, apa oxigenată legată de niobiu reacționează foarte lent cu $KMnO_4$. După solubilizarea probei în soluție 1M H_2SO_4, apa oxigenată liberă se titrează cu o soluție 0,1 N de $KMnO_4$. Se descompune apoi H_2O_2 legată de niobiu cu o soluție concentrată de H_2SO_4 și se titrează din nou cu $KMnO_4$. Prezența unor cantități mari de titan nu deranjează mersul analizei. Eroarea relativă a metodei este de 1,16%. Durata determinării este de 50—60 minute.

Lukianeț, I. G., Ucr. Him. J., **37**, nr. 8, aug. 1971, p. 847–849.

DIVERSE

Site moleculare: preparare și proprietăți. Sînt prezentate pe scurt rezultatele obținute cu privire la zeoliții sintetici, cunoscuți sub numele de site muleculare. Într-un prim capitol este indicată metoda clasică de preparare, a sitelor moleculare după care se arată cîteva variante ale procedeelor realizate utilizînd materii prime diferite, cum și metodele de granulare a zeoliților. În continuare se examinează proprietățile sitelor moleculare, mai ales cele legate de utilizarea acestora în domeniul schimbătorilor de ioni sau ca adsorbanți chimici sau fizici. În concluzie se amintesc unele din numeroasele utilizări industriale ale sitelor moleculare.

Belabbes, R. și Vergnaud, J. M., Chim. Ind., Génie Chim., **104**, nr. 11, iun. 1971, p. 1 407–1 416.

Element galvanic zinc — aer cu autoîncărcare. A fost construit un element de difuziune zinc-aer, capabil să furnizeze curent electric neîntrerupt timp de 1000 ore. Electrozii s-au confecționat din argint poros și zinc amalgamat, iar electrolitul era o soluție de 20% KCl. Elementul dădea o energie de 0,6 W, la o intensitate de curent de 0,7 A, sau de 0,66 W la o intensitate de 1,1 A. Forța electromotoare a elementului a variat între 1,45 și 1,5 V. Se dă schema constructivă a elementului, care este caracterizată prin simplitate și siguranță în funcționare.

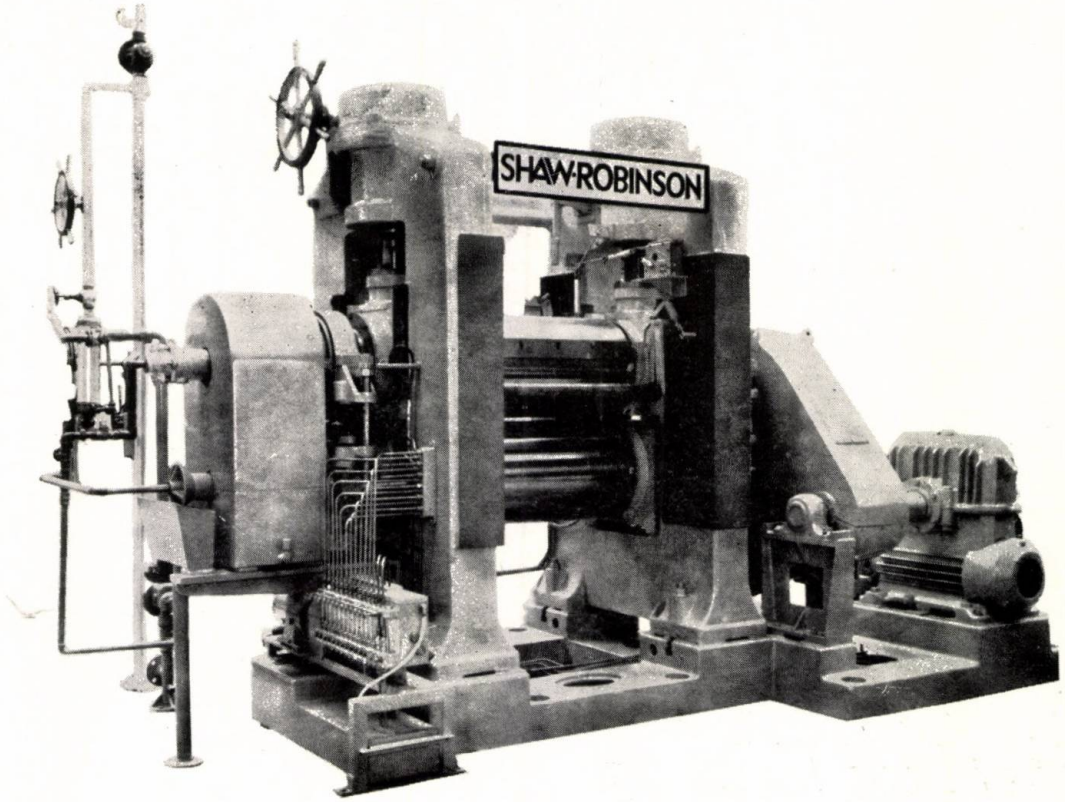
Tomassi, W. și Baszkiewicz, J., Przem. Chem., **50**, nr. 6,iun. 1971, p. 361–362.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd, N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Intex 43404

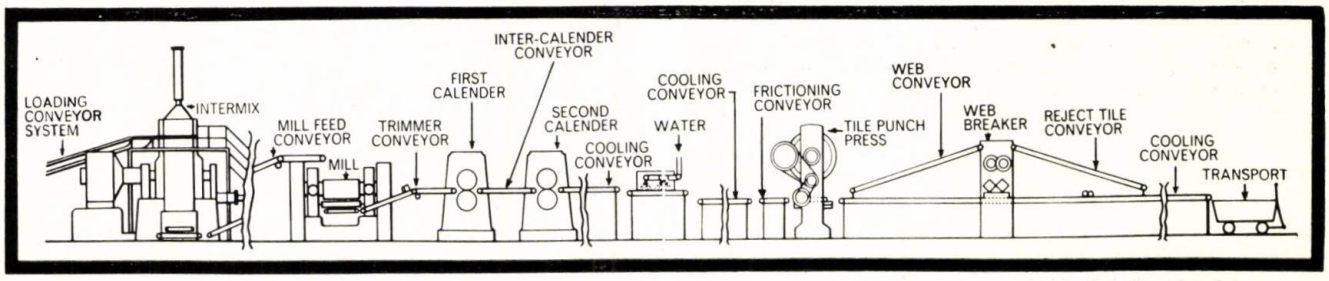
PLACI DE AZBEST VINILIC



Firma Francis Shaw dispune de mașinile și experiența necesară care asigură o calitate superioară și economicitate

Grupul de întreprinderi Francis Shaw oferă mașinile și serviciile tehnice pentru fabricarea de plăci de azbest vinilic și alte produse pentru pardoseli. Echipamentul poate fi livrat sub formă de mașini individuale sau ca linii complete de producție. Printre mașini se numără calandre cu două valțuri, special proiectate cu toate dispozitivele anexe, malaxoare internixe și concasoare.

Firma Francis Shaw dispune de linii pentru producerea de plăci în multe țări din Europa orientală și occidentală, precum și în alte părți ale lumii. În orice parte a lumii s-ar afla unitatea de producție Francis Shaw asigură o cooperare și servicii ireproșabile de la planificare pînă la producție.



MAȘINI DISTINCTE, FABRICI ȘI PROIECTE COMPLETE PENTRU INDUSTRIILE CAUCIUCULUI ȘI MATERIALELOR PLASTICE

Îndelungata noastră experiență în domeniul proiectării și fabricării de utilaje pentru industriile cauciucului și materialelor plastice ne permite să producem fabrici complete, inclusiv instalarea și punerea în funcțiune a acestora.

Prin firma Francis Shaw se pot obține servicii multiple în lumea întreagă.

PUBLICOM

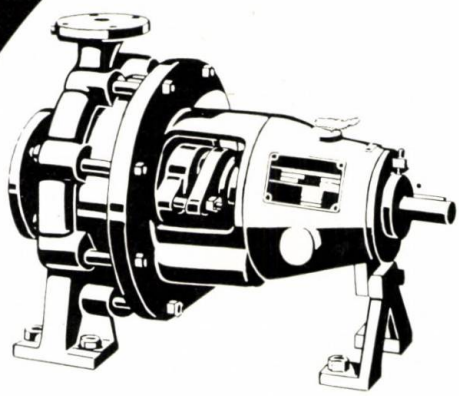
FRANCIS SHAW FRANCISSHAW

FRANCIS SHAW & Co. Ltd.

Biroul de vînzări al grupului: Manchester (Anglia)
Telegrame: Calendar Manchester. Tel.: 061—2231313 (15 linii)
Telex: 667057
Birouri la Londra, Birmingham și Canada
Agenți și deținători de licențe în lumea întreagă.

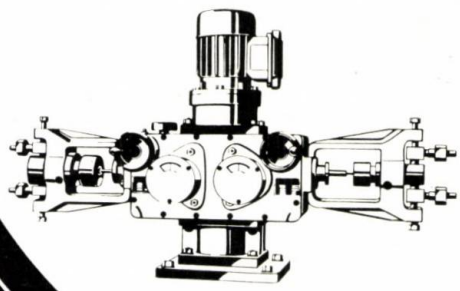
Un capitol important

Progresul tehnic în dezvoltarea pompelor noastre tehnologice (Prozesspumpen) și posibilitatea multilaterală de a le folosi au devenit factori determinanți în alegerea pompelor pentru procedeele și tehnologiile moderne în chimie și petrochimie.
Stabilitatea materialelor față de medii agresive, productivitatea înaltă și economicitatea sînt avantaje pe care le puteți utiliza și Dv.



Două exemple:

Pompe centrifugale pentru acizi, din rășină epoxidică pentru curenț de alimentare de 10 pînă la 400 m^3/h și înălțimi de ridicare de 6 pînă la 65 m, pentru alimentarea cu medii agresive.



Pompe și mașini dozatoare pentru medii curate și agresive, dozare exactă a cantităților în domeniul de reglare.
Alegi avantajos — gîndești economic !

VEB KOMBINAT PUMPEN UND VERDICHTER
DDR-402 Halle (Saale)-Turmstraße 94-96

Exportator:

TechnoCommerz GmbH
DDR — 108 Berlin — Taubenstrasse 4—6

PUBLICOM

UGILOR

O marcă cu renume mondial

Bazîndu-se pe calitate, varietate mare a produselor,
UGILOR exportă cu regularitate în peste 30 de țări
UGILOR este prezent în cinci continente
UGILOR produce în prezent 200 000 t/an monomeri acrilici
UGILOR, o societate franceză care trece frontierele

Pentru a primi gratuit o documentație, bifați produsul sau produsele din gama care vă interesează:

- ACRILONITRIL
- ACID CIANHIDRIC
- ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- METACRILAT DE METIL
- METACRILAT DE ETIL
- METACRILAT DE BUTIL
- METACRILAT DE IZOBUTIL
- METACRILAT DE HEXIL
- METACRILAT DE HEPTIL
- METACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- METACRILAT DE LAURIL
- METACRILAT DE STEARIL
- METACRILAT DE DIMETIL-AMINOETIL
- MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ACID METACRILIC
- ACRILAT DE METIL
- ACRILAT DE ETIL
- ACRILAT DE BUTIL
- ACRILAT DE IZOBUTIL
- ACRILAT DE HEXIL
- ACRILAT DE HEPTIL
- ACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ACRILAT DIIZOOCTIL
- ACID ACRILIC
- ACRILAMIDĂ
- ACETONITRIL

BON DE DECUPAT

Nume .... Instituție .....

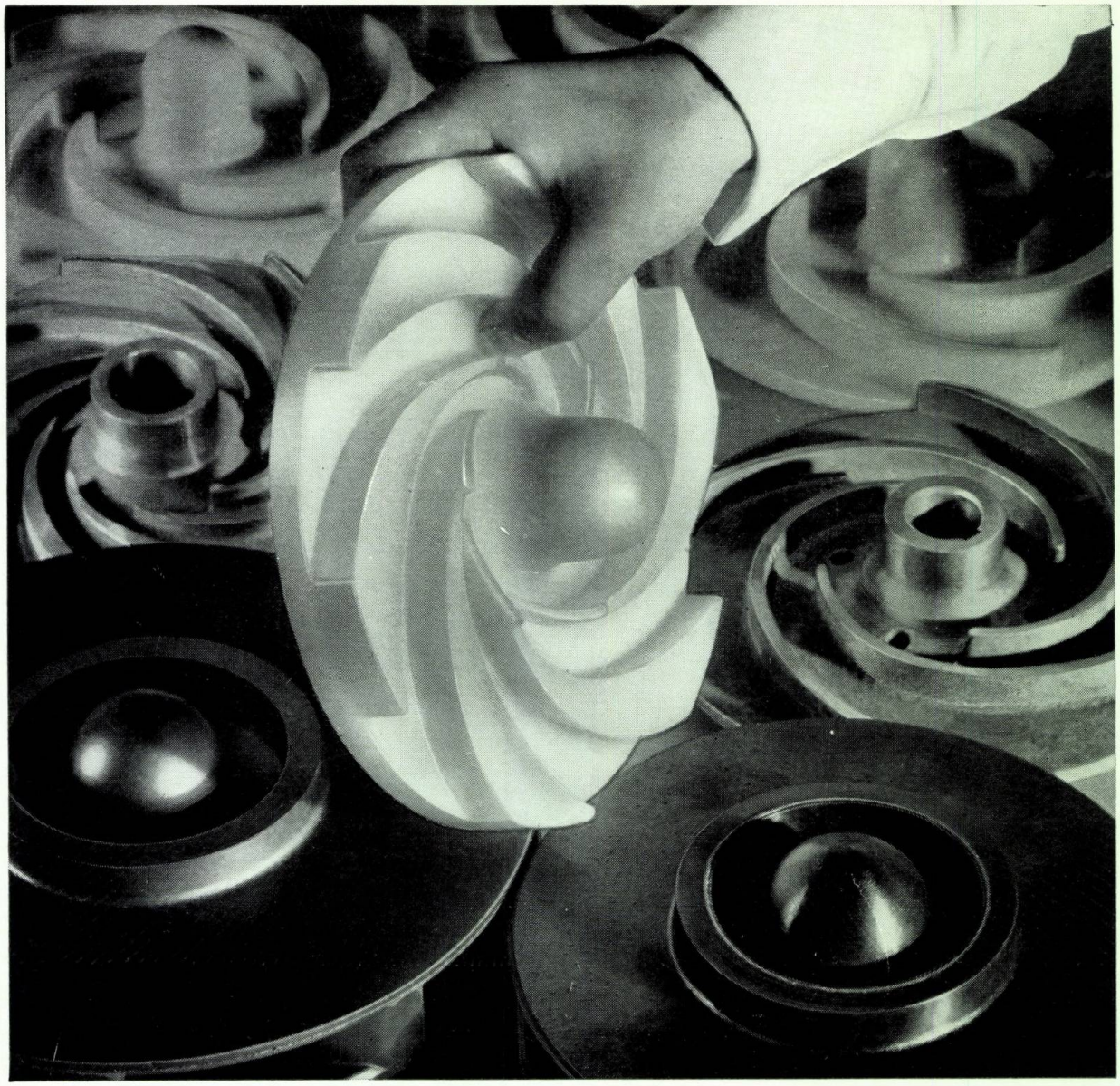
Adresă .....

Trimiteți acest bon completat la Direction Commerciale UGILOR, 5, rue du Général Foy, Paris 8, — FRANCE — Tel. 292.31.00

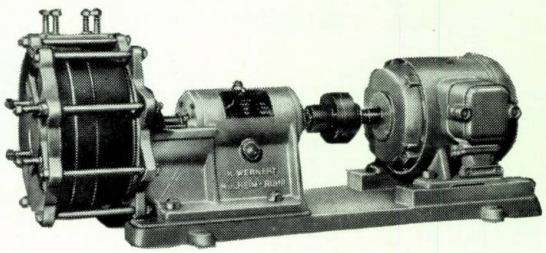
LISTA REPREZENTANȚELOR ÎN STRĂINĂTATE 1970

CARST & WALKER PTY LTD. — Africa de Sud — 37 Von Brandis Street Johannesburg
BRENNTAG GmbH — Republica Federală a Germaniei — Reichspräsidentenstrasse 21/25 433 Mulheim/Ruhr
JUAN P. DENIS — Argentina — Avenida Roque Saenz Pena. 846 Off. 402/401 BUENOS AIRES
BROWN & DUREAU Ltd. — Australia — Kavanagh & Ireland Streets South MELBOURNE, 3205 Vic. 38—44 Mountain Street SYDNEY 2000 N.S.W.
DONAU CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT — Austria — Am Neumarkt 10 — Postfac 30. 1037 WIEN
ETS V. MARCOUX — Belgia — 4/10, rue du Dobbelenberg 1130 BRUXELLES
SCANBRAS INDUSTRIAL e COMERCIAL S.A. — Brazilia — Rue Marquês de Itú, 70—10 Sao—Paulo
KEXITURA A/S — Danemarca — Römersgade 3 COPENHAGUE K
UGIMICA S. A.— Spania — Torre de Madrid Princesa, 1 — Planta 10 nr. 11 MADRID 8
KINGSLEY & KEITH (CHEMICALS) Ltd. — Anglia — Suffolk House George Street CROYDON, CR 9 3 QL
MANFRED GOTTESMANN — Israel — 22, Lilienblum Street TEL - AVIV
UGITALIA SPA — Italia — Via Privata Vasto 1 — 20121 MILAN
CIA MEXICANA FRANCOLOR SA. — Mexic — Calz. de los Callos, 1 Al 5 MEXICO 17 DF
BROWN & DUREAU Ltd. — Noua Zeelandă — 14 Heather Street Parnell AUCKLAND 1
NEFRAM-CHEMIE N. V. — Olanda — NIJENBURG 75 Buitenveldert AMSTERDAM
A. F. GOUVELA Lda — Portugalia — Avenida Infante Santo 52—10 LISBONNE
AKTIEBOLAGET TREBEC — Suedia — Floragatan 2 S 102 45 STOCKHOLM 5
SUGRO S. A. — Elveția — Sevogelstrasse 21 BALE
PABALK TICARET LIMITED SIRKETI — Turcia — Meşrutiyet Caddesi No. 99/1 Tarhan Han ISTAMBUL
UGINE KUHLMAN of AMERICA Inc. — S.U.A. — 745 Fifth Avenue NEW YORK 10022. N.Y.
MARCEL LEVECQ — Iugoslavia — 18, rue Volney — Paris 2e FRANCE

PUBLICOM



Alegerea corectă este hotărîtoare!



În special în cazul transportului de acizi şi alte substanţe agresive. Alegerea judicioasă a materialului de fabricaţie în raport cu substanţele de transportat, conferă pompelor noastre toate calităţile necesare unei pompe de acizi. Pompele Wernert sînt apreciate de un cerc larg de beneficiari în întreaga lume.
Indicaţi tipul de substanţă care urmează să fie transportată şi noi alegem materialul optim pentru pompele D-voastră, ca, de exemplu, răşini fenolice, asplit presat, PVC, polipropilenă, polietilenă cu greutate moleculară mare sau alte materiale plastice moderne.
În anul 1928 am produs prima pompă din material plastic pentru transportul acizilor.

Şi de la această dată construim mereu noi tipuri, elaborăm noi proiecte, Spre exemplificare, prezentăm pompa noastră RCH 1000: este fabricată din polietilenă de joasă presiune, cu greutate moleculară mare.
Acest material este caracterizat printr-o deosebită rezistenţă la agenţi chimici şi rezistenţă mare la uzură. Specialiştii noştri merg în pas cu progresul rapid, deci în avantajul D-voastră. Vă punem la dispoziţie experinţa noastră pentru rezolvarea problemelor D-voastră. În acest fel puteţi realiza o scădere a preţului de cost şi o creştere a productivităţii.
Vă rugăm să ne scrieţi, şi noi vă vom răspunde imediat conform dorinţelor D-voastră.

H. WERNERT & Co. KG. — 433 Mülheim (Ruhr) R. F. a Germaniei

Aveţi probleme cu acizii?

WERNERT–PUMPEN

PUBLICOM

A 1259

Turbocompresorul centrifugal cu un singur corp TK6 RMD 44-Vera, construit în uzina modernă CKD — Secția compresoare, este destinat folosirii în industria petrolieră și petrochimică, fiind folosit la comprimarea amestecurilor de hidrocarburi cu greutate moleculară variabilă astfel încît să se obțină o presiune constantă la refulare. Acest turbocompresor a fost elaborat astfel încît să corespundă condițiilor severe de funcționare impuse de industriile moderne, adică consum redus de energie, siguranță în funcționare mărită, care să garanteze o exploatare permanentă timp de circa 8 000 h/an.

Rotorul, confecționat din oțel înalt aliat, este montat pe două lagăre radiale dintre care unul este combinat cu un opritor care preia forța longitudinală care ia naștere în rotor; acesta este constituit din șase roți mobile. Etanșeitatea reciprocă între aceste roți mobile este asigurată prin îmbinări de etanșare cu labirint. Pentru a se împiedica scăpările de gaze din corpul compresorului în sala mașinilor în timpul funcționării, turbocompresorul a fost prevăzut cu o cutie de etanșeitate cu ulei, de construcție CKD.

Turbocompresorul se adaptează la diferitele condiții de exploatare în funcție de compoziția diferită a amestecului aspirat care variază cu instalațiile cu care lucrează.

TURBOCOMPRESORUL TK 6 RMD 44 (VERA) PENTRU AMESTECURI DE HIDROCARBURI

Debitul turbocompresorului este de 13000 m^3/h, presiunile de aspirație 1,02 kg/cm^2, presiunea finală la refulare 13 kg/cm^2, viteza de regim 13 200 rot./min.

Noua concepție a acestui aparat, care se distinge prin reducerea numărului de roți mobile, constituie un deosebit aport pentru beneficiar, deoarece se manifestă printr-o gamă largă de reglaj, printr-un gabarit redus care rezolvă economie de spațiu, printr-o exploatare comodă datorită automatizării, prin reducerea numărului de piese de schimb (aceleași aparate servesc la diferite utilizări).

PENTRU O DOCUMENTARE MAI DETALIATĂ, VĂ RUGĂM SĂ VĂ ADRESAȚI EXPORTATORULUI EXCLUSIV AL TURBOCOMPRESOARELOR

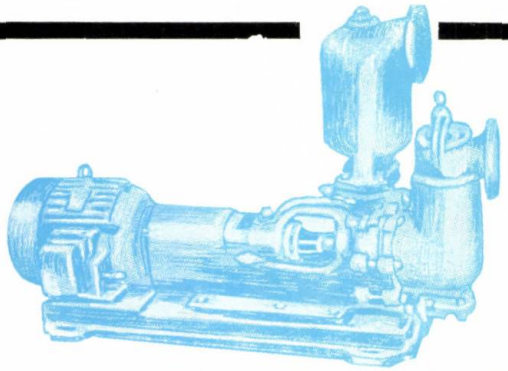
pragoinvest

ÎNTREPRINDERE DE COMERȚ EXTERIOR,
CUTIA POȘTALĂ 890, PRAGA 9, CEHOSLOVACIA.

ČKD PRAHA

PUBLICOM

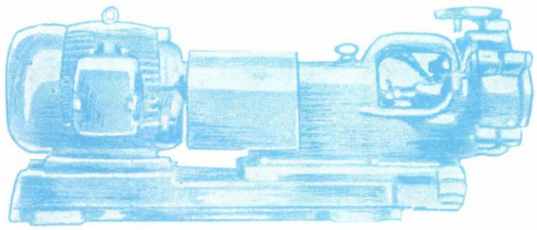
BRITISH La BOUR PUMPS



TIPURILE UHL ŞI UPL
Capacităţi pînă la 354 m³/oră (1300 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 61 m (200 picioare)

Pentru aplicaţii cu autoamorsare

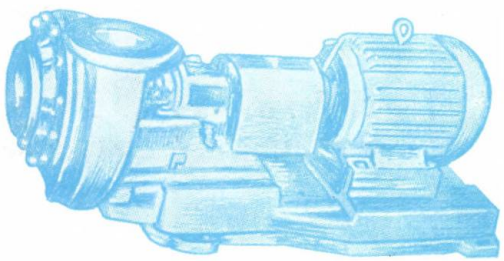
Aceste pompe moderne cu autoamorsare, au o înălţime de aspiraţie a apei garantată, de 6,1 m. (20 picioare) la o temperatură şi presiune normală; nu se folosesc supape de aspiraţie şi supape de reţinere. Ele pot fi folosite pentru lichide cu un conţinut de solide pînă la 40% în volum.



TIPUL DZT
Capacităţi pînă la 270 m³/oră (1000 g/m)
Înălţime de pompare pînă la 61 m (200 picioare)

Pentru uzul general şi pentru aplicaţii chimice corosive

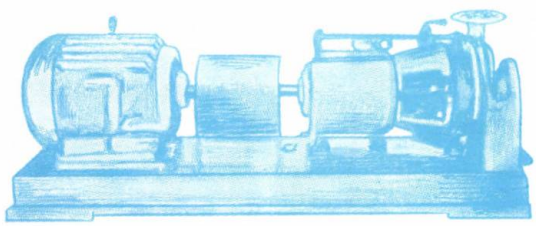
Acest sortiment de pompe este destinat uzului general pentru manipularea lichidelor corosive, a solvenţilor şi suspensiilor. Construcţia acestor pompe asigură prin îndepărtarea brăţărilor de ţeavă, un acces uşor la interiorul pompei şi la rotorul de curăţire.



TIPUL Q
Capacităţi pînă la 270 m³/oră (1000 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 45,6 m (150 picioare)

Pentru utilizări generale şi chimice corosive

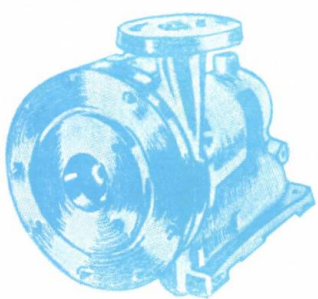
Carcasa triplu elicoidală permite o manipulare eficientă excepţională, chiar şi la capacităţi mari; această construcţie de pompă permite o mai bună manipulare nu numai a aerului şi a vaporilor, ci şi a solidelor suspendate.



TIPUL MSZ
Capacităţi pînă la 81 m³/oră (300 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 91,2 m (300 picioare)

Pentru aplicaţii implicînd procese calde

Această pompă se foloseşte în industria petrolieră şi petrochimică la manipularea hidrocarburilor şi a distilatelor la temperaturi pînă la 425°C. Construcţia sa reduce la minimum timpii de oprire, iar agregatele rotative pot fi îndepărtate fără a se deranja alinierea. La cerere pot fi livrate şi versiuni complet învelite, cu presetupe, postamente şi lagăre răcite cu apă.



TIPUL T
Capacităţi pînă la 74 m³/oră (270 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 76 m (250 picioare)

Din titan solid pentru aplicaţii chimice

Sortimentul T este confecţionat din piese forjate de calitate comercială, din titan pur sau din aliaje de titan, binecunoscute pentru rezistenţa lor la atacul multor produse chimice corosive. De asemenea, se oferă şi zirconiul şi tantalul ca material de construcţie.

BRITISH
La BOUR
PUMP COMPANY LIMITED

DENINGTON INDUSTRIAL ESTATE, WELLINGBOROUGH NORTHANTS, ENGLAND, TEL: WELLIGBOROUGH 5080 TELEX: 31428, CABLURI: LA BOUPUMP WBORO

PUBLICOM

Mase de contact din vanadiu din Bitterfeld

Masele de contact din vanadiu, produse de noi, sînt catalizatori cu activitate mărită pentru oxidarea SO_2.
Acestea sînt contacte cu un grad mărit de sulfatizare care asigură o dare rapidă în funcțiune a instalațiilor de acid sulfuric, respective.

Tipuri speciale din oferta noastră:

Masă de contact din vanadiu—WN F

corespunzătoare celor mai mari exigențe.
Punct autotermal: 400—435°C

Masă de contact din vanadiu — SZN F

este o masă specială de aprindere cu activitate mărită, aplicabilă îndeosebi la intervale de temperaturi joase.
Punct autotermal: 395—425°C

Masă de contact din vanadiu — G

utilizabilă în toate etajele.
Acest catalizator poate fi întrebuințat în intervalul de temperatură de la 400 la 600°C.
Avantajele maselor noastre de contact din vanadiu prezintă următoarele avantaje:

- au un înalt grad de conversie
- și o durată mărită de serviciu

Informații în legătură cu exportul:

CHIMIE-EXPORT-IMPORT

RDG — 1055, Berlin, Storkower, Str. 133
Telex 011 2171 ahbc

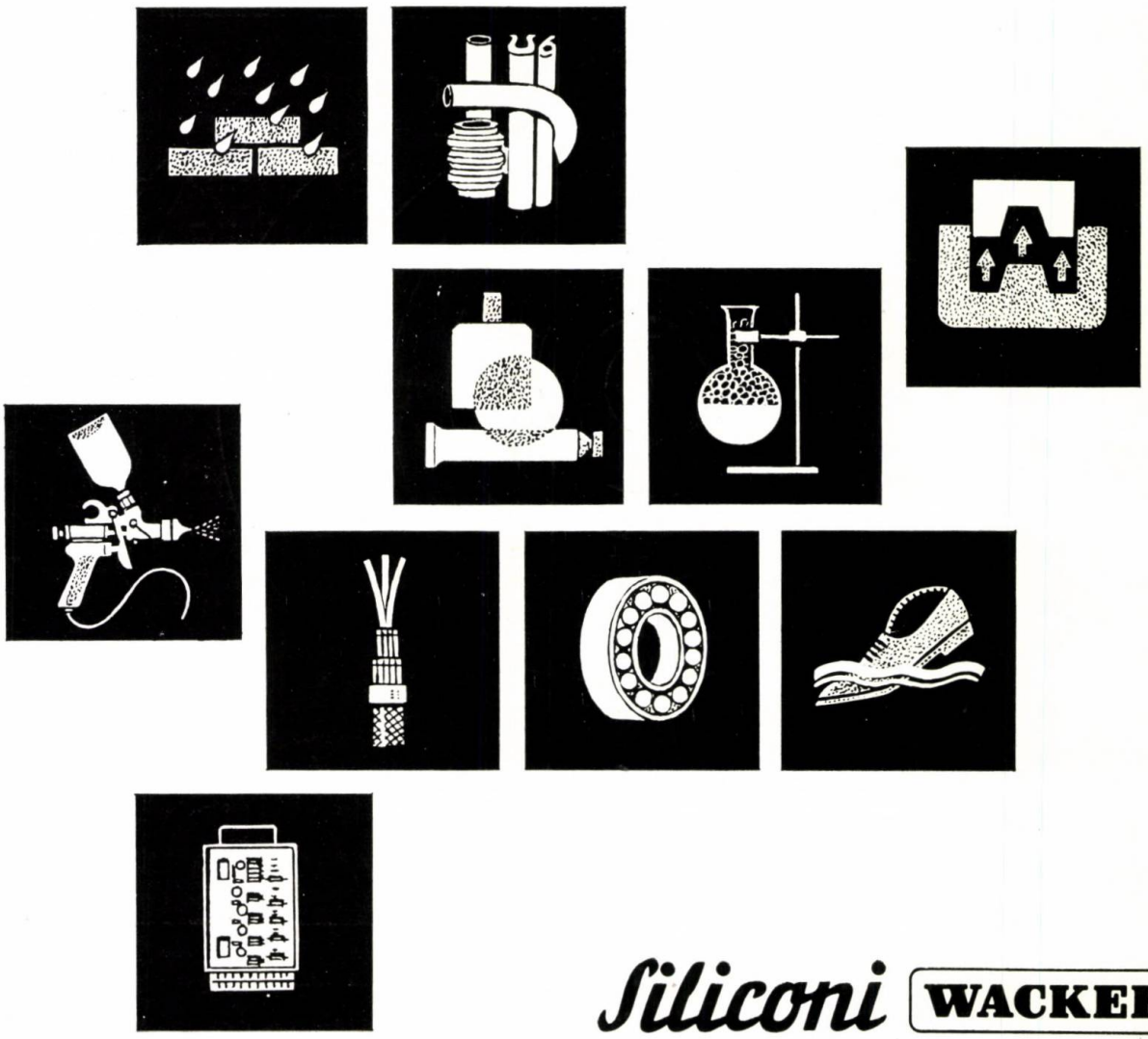
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

BITTERFELD

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM



Siliconi WACKER

pentru industrie

Uleiuri siliconice
pentru sisteme hidraulice, ca separatori la prelucrarea materialelor plastice, ca agenți termici etc.

Paste siliconice
pentru procese de separare, ca material electroizolant, medii de amortizare etc. ș.a.

Lubrefianți siliconici
pentru rulmenți cu bile și cilindri la temperaturi înalte și joase.

Materiale antispumante siliconice
pentru despumarea sistemelor apoase și neapoase

Materiale de impregnare siliconice
pentru piele, zidărie, hîrtie și textile.

Rășini siliconice
pentru vopsiri termorezistente, pentru combinații cu materii prime organice pentru lacuri, ca lacuri electroizolante din clasa de izolare F și H

Agenți de finisare siliconici
adezivi pentru materiale plastice armate.

Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la cald, pentru piese formate și extrudate, ca : garnituri, tuburi, cabluri, conducte, căptușirea cilindrilor etc.

Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la rece, pentru autoformarea de matrițe elastice de turnare, ca material elastic de etanșare, ca material elastic de inserție pentru scheme și instrumente sensibile

---

Siliconii Wacker rezolvă multiple probleme. Adresați-vă nouă și vă acordăm cu plăcere consultații și informații.

WACKER-CHEMIE GMBH

8 München 22, Postfach,
Telefon (0811) 21091, Telex 05/28 121,
Bundesrepublik Deutschland
Republica Federala a Germaniei

AZOEXPORT Exportă toată gama îngrăşămintelor cu azot utilizate în prezent în agricultură.

AZOEXPORT Exportă tipuri variate şi moderne de îngrăşăminte şi amendamente pentru soluri acide şi alcaline (superfosfat. nitrocalcar, complexe etc.)

AZOEXPORT Exportă solvenţi de înaltă puritate, materiale de presare.

AZOEXPORT Exportă auxiliari pentru industria chimică de sinteză şi pentru industria de explozivi industriali.

AZOEXPORT Vă oferă la cerere detalii şi documentaţii tehnice.

AZOEXPORT

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE
ȘI COLORANȚI

FABRICA DE ANTIBIOTICE - IAȘI

PRODUCE

AMPICILINA sodică

6 — (D) — *α-aminofenil acetamido penicilat de sodiu*

Acțiune terapeutică: Ampicilina este o penicilină semisintetică, cu spectru larg, rezistentă la acțiunea acizilor, dar inactivă de către penicilinază. Spectrul său de acțiune cuprinde germeni Gram negativi (Esch coli, Proteus vulgaris și mirabilis, salmonella, Shigela, H. influenzae Neisseria catarrhalis) și Gram pozitivi (Staphilococus aureus, Streptococcus haemoliticus, viriolans și faecalis, Diplococcus pneumoniae.

Față de germenii Gram negativi activitatea sa este în unele cazuri superioară celei a tetraciclinei și cloramfenicolului și de 10 ori mai puternică decît a penicilinei G.

Indicații: tratamentul infecțiilor respiratorii, urinare și digestive cu germeni sensibili la penicilină.

Flacoane a 250 și 500 mg ampicilină anhidră.

METICILINA

2,6-dimetoxipenicilina sodică monohidrat — flacoane.

Flacoane conținînd: 1 g dimetoxibenzamido penicilinat de sodiu monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză activă față de stafilococii producători de penicilinază, rezistenți la alte peniciline. Fiind distrus de sucul gastric Meticilina se administrează exclusiv parenteral

Indicații: infecții cu stafilococi rezistenți la penicilinele uzuale, infecții complexe (plăgi și arsuri suprainfectate) septicemii.

OXACILINA

5 - metil — 3 - fenil — 4 - izoxazolil penicilină sodică monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză cu administrare orală, rezistentă la acțiunea sucului gastric și parenterală — intramuscular cu spectru de acțiune asemănător penicilinei G fiind activă și în infecțiile cu stafilococi penicilino-rezistenți.

Indicații: infecții stafilococice, rezistente la penicilină G, abcese pulmonare, osteomielite, endocardite, furuncule, plăgi infectate, strepto și pneumococii.

Flacoane a 250 și 500 mg oxacilină sodică monohidrat.

SOLVOCILIN®

Rolitetracyclinum (DCI)

Flacoane conținînd 300 mg PMT echivalentul a 0,275 g tetraciclină clorhidrică (pentru administrare intravenoasă) și 0,350 mg PMT (pentru administrare intramusculară).

Acțiune terapeutică: derivat al tetraciclinei cu spectru de acțiune asemănător cu al acesteia.

Indicații: infecții cu germeni sensibili la tetracicline, infecții pulmonare (bronhopneumonii, pneumonii, bronșiectazii infectate, pneumonii mixte, ornitoză), infecții ale căilor biliare (colecistită, csolangită acută), infecții urinare (pielonefrite, cistite) infecții ginecologice (avorturi febrile, endometrite, postabortum), septicemii cu germeni sensibili, meningite, endocardite, bruceloză, rickettsioze, mono nucleoză infecțioasă, imipietigo, furunculoză, erizipel, gonoree, lues.

Flacoane conținînd 300 mg PTM (pentru administrarea intravenoasă) și flacoane conținînd 0,350 mg PMTC (pentru administrare intramusculară, se va fabrica din anul 1971).

Str. Aleea Uzinei nr. 8 tel. interurban 3

Livrează:

Amoniac
Acid azotic 98% și 53%
Sulfat și hidrat de hidrazină
Bicarbonat de amoniu tehnic
Bicarbonat de amoniu alimentar
Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (oleum)
Acid sulfuric pentru acumulatori
Sulfit de sodiu tehnic anhidru
Sulfit de sodiu cristalizat pentru uz fotografic
Metanol de sinteză
Formaldehidă tehnică
Paraformaldehidă
Hexametilentetramină tehnică
Hexametilentetramină farmaceutică
Adezivi ureoformaldehidici pentru industria
Lemnului (Urelit P.C.R.)
Rășini ureoformaldehidice pentru împîsliturl de sticlă (Urelit I.S.)
Rășini ureoformaldehidice pentru apreturi textile (Viopret T.R.)
Schimbători de ioni:

Vionit CS-3-cationit puternic acid
Vionit AT-1-anionit puternic bazic
Vionit AS-1-anionit mediu bazic
Nitrocelulloze

POLICOLOR

AZUR

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI ŞI VOPSELE

SOLVENTUL

SIN-TEZA

Produce prin unităţile sale:

- UZINA POLICOLOR — Bucureşti, Bd. Ion Şulea nr. 309
- UZINA SINTEZA — Oradea, str. Chimiei nr. 3—7
- UZINA AZUR — Timişoara, str. Peneş, Curcanul nr. 5
- UZINA SOLVENTUL — Timişoara, Spl. N. Titulescu nr. 31

EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR

Pentru acoperirea suprafeţelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnicî, autobuze, autocamioane etc.

EMAILURI CU USCARE LA AER

Pentru industria mobilei, industria constructoare de maşini: automobile, tractoare, utilaje electrocasnice etc.

VOPSELE PENTRU CONSTRUCŢII

Pentru finisarea construcţiilor de zidărie în interior şi exterior.

RĂŞINI POLIESTERICE NESATURATE

Pentru lacuri de mobilă şi pentru prelucrarea în industria maselor plastice.

GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ

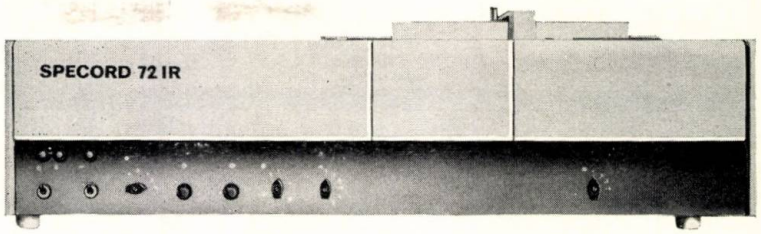
Aplicabile prin procedeul: imersie flow-coating, stopire.

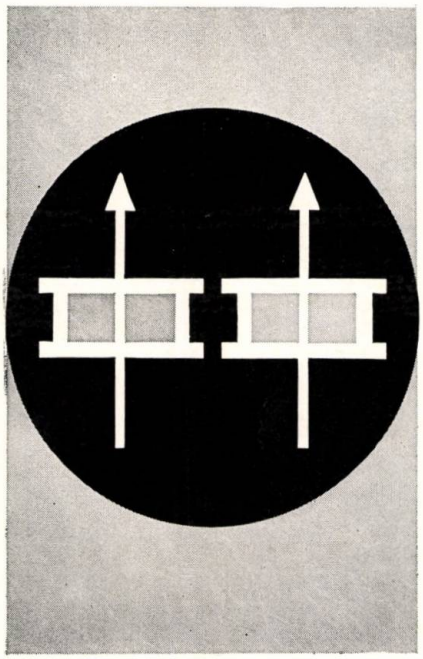
CERNELURI DE TIPAR
DETERGENŢI
PRODUŞI AUXILIARI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ
PLASTIFIANŢI
SOLVENŢI

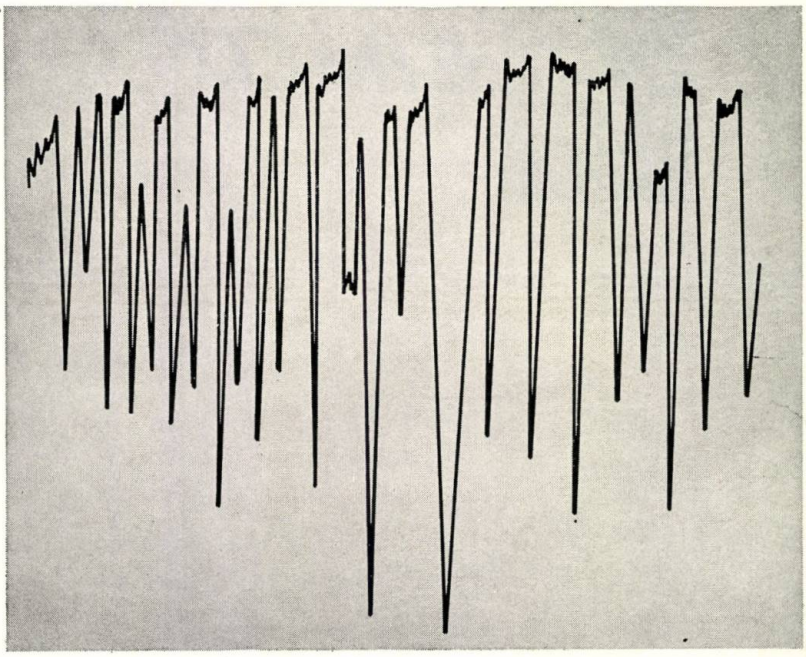
Spectrofotometru

Spectrofotometru

SPECORD 71 IR
SPECORD 72 IR







Aparate moderne cu dublu fascicol şi înregistrare complet automatizată pentru măsurători de extincţie respectiv trans misie în spectrul IR

SPECORD 71 IR 4600 la 650 cm^{-1}
SPECORD 72 IR 1100 la 400 cm^{-1}
Rezultate rapide şi perfecte

Înaltă precizie fotometrică-capacitate mare de rezoluţie—patru viteze de înregistrare—patru scări de frecvenţă (pulsaţie).

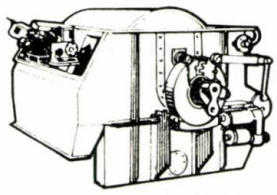
VEB Carl Zeiss JENA

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

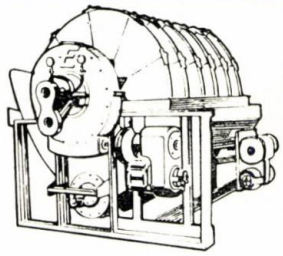
CARL ZEISS JENA

PUBLICOM

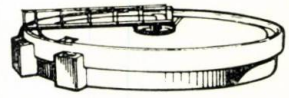
TILTING PAN FILTERS



PRECOAT FILTERS



AGIDISC-DISC FILTERS



CLARIFIERS

Filtre-taler, basculant; Filtre cu strat filtrant; Filtre cu discuri ogidisc; Dispozitive de limpezit.

EIMCO în Europa

Fruntașă pe plan mondial în domeniul echipamentului pentru separarea substanțelor solide de lichide,

VĂ OFERĂ:

— o gamă largă de echipamente necesare limpezirii sedimentării și filtrării continue cu vacuum, adecvate oricărui procedeu;

— o experiență acumulată, timp de mai bine de o jumătate de secol, în întreaga lume;

— posibilitatea de a vă procura aceste produse din orice țară.

FRANCE
EIMCO (FRANCE)
2, Rue de Clichy
Paris 9e
Paris 874 69 47

GERMANY
EIMCO G.m.b.H.
Dusseldorf
Berliner Allee 23
Dusseldorf 84614

ITALY
EIMCO INDUSTRIALE S.p.A.
20067 Tribiano
Milan
Milan 9064 2341

UNITED KINGDOM
EIMCO (Great Britain) LTD.
Station Road
St Neots Hunts
St Neots 3461

PUBLICOM

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI DE ANTIDĂUNĂTORI PENTRU PLANTE ÎN R. P. UNGARĂ

Dacă se face abstracție de fabricarea, înaintea celui de al 2-lea război mondial, a unor compuși clasici, cu cupru și sulf, ca antidăunători pentru plante, se poate considera pentru R. P. Ungară, drept început al producției moderne de agenți chimici antiparazitari, punerea în funcțiune, în 1950, în cadrul uzinelor chimice din Budapesta a unei fabrici cu o producție inițială de 400 t/an DDT, devenită ulterior, de 1 700 t/an.

În decursul anilor 1950—1968, în uzinele chimice din Ungaria s-au mai produs și alți agenți chimici de acest tip: hexaclorciclohexan tehnic, acidul 2,4-diclorfenoxiacetic, dinitro-ortocrezol, clortriazine, mercaptotriazine și clorvinilfosfuri. Pentru condiționarea acestor agenți chimici, cum și a unor antidăunători importanți (lindan, oxiclorură de cupru, amino-triazol, malation, fosfură de zinc etc.), au fost create atît în uzinele chimice din Budapesta, cît și în întreprinderea Nitrokémia, fabrici cu o capacitate totală de 60 000 t/an. În modul acesta, industria de antidăunători pentru plante din R. P. Ungară a reușit să pună pe piață 24 tipuri de agenți sau combinații de agenți.

Totuși pentru necesarul crescînd de antidăunători pentru plante, atît din punct de vedere cantitativ, cît și calitativ — mai ales ținînd seamă că autoritățile au interzis folosirea unora din compușii cu clor (DDT, HCH, Aldrin, Dieldrin) — a trebuit să se recurgă la o creștere mai accentuată a importului de produse. Este interesant de menționat că în intervalul 1960—1968 consumul de antidăunători în agricultura ungurească s-a triplat (de la 500 mil. de forinți a trecut la 1 500 mil. de forinți), costul de antidăunători pe hectar revenind la 5 dolari, similar unor țări, ca: Italia, R. F. a Germaniei, Franța, Anglia, etc. și depășind cheltuielile similare din alte țări, ca: Austria, Spania, Suedia, Portugalia etc. În condițiile existente, în care producția de antidăunători pentru plante în Ungaria poate acoperi cam 50% din necesarul agriculturii, deși se recurge la un import de materii prime la care se mai adaugă o serie de produși noi prezentați agriculturii ungare drept încercare din partea unor întreprinderi capitaliste, noul sistem de economie politică dirijată a prins rădăcini.

În uzinele chimice BVM din Budapesta, s-a început fabricarea esterilor 2, 4, 5 și T și a ierbicidelor trifenoxin 80 și 100 în cooperare cu firma ÖSW din Austria, capacitatea de producție fiind prevăzută la 600 t/an. De asemenea la BVM s-a început fabricarea diclorpropionanilidei cu o producție de 600 t/an, întrucît acest produs se folosește la fabricarea ierbicidului Synpran, pentru culturile de orez, cum și a unui ierbicid combinat cu efect sinergetic.

Dintre produsele aceleiași uzine mai trebuie menționate două brevete de ierbicide, și anume unul universal diclorcarbamida, cum și a unuia special triclorfenoxietanol.

În cadrul schimbului cu firme din străinătate uzinele BVM au adus pe piață esterul acidului fosforic diazinon de la firma Geigy și mai au în perspectivă și alte produse de la diferite firme străine (Hoechst, Rhône-Poulenc, Wolfen).

Întreprinderea Nitrokémia a lansat în 1968 combinații fungicide brevetate sub numele de Nikecid conținînd Kaptan, Zineb și Mancoseb. De asemenea pe baza unor acorduri de licențe cu firmele Ciba și Sandoza au pus în funcțiune o fabrică de condiționare de esteri ai acidului fosforic (Nagos, Dimékron, Anthio) cu o capacitate de producție de 1 500 t/an, și a semnat un acord cu firma Hoechst pentru fabricarea în Ungaria a ierbicidelor Aresin și Afalon.

Uzinele chimice EMV din Ungaria de nord au creat o fabrică cu capacitate de 120 t/an pentru prepararea insecticidului Imidan, pe baza unui ester a acidului fosforic, produs cunoscut pepiață sub numele de Safidon — 40. Începînd din 1971 producția de insecticide de tip esteri ai acidului fosforic și ierbicide pe bază de carbamidă, se va mări la 2 500 t/an, gama de produse proiectate fiind: IPC, CIPC, Sevin, Linuron, Monolinuron, Clorvinfos, Safidon.

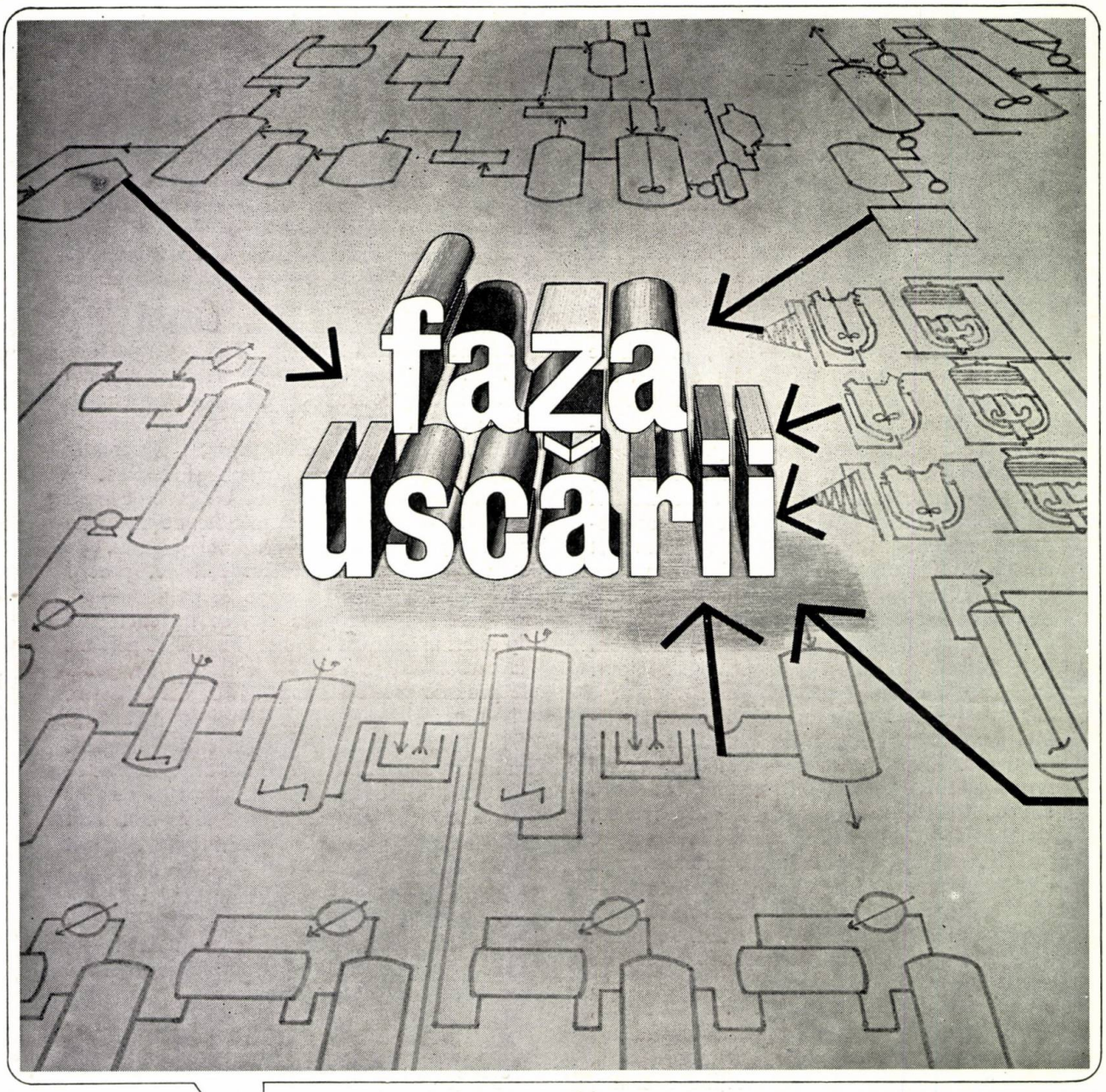
În 1968—1969 întreprinderile din Ungaria au adus pe piața internă 16 noi articole ceea ce a condus la modernizarea structurii produselor antiparazitare, iar pentru anul 1970 mai mult de jumătate din necesarul țării, devine acoperit prin producția internă.

Planurile de lungă durată prevăd că valoarea produselor se va dubla pînă în 1985 (1 700 mil. forinți în 1970, 3 500 mil. forinți în 1985), considerîndu-se că toate suprafețele agricole vor avea o protecție complexă.

Deși producția actuală de fungicide și insecticide acoperă un necesar de 70—80%, se prevede pentru viitor o dirijare spre produse mai active, mai specifice și mai puțin toxice pentru ființe cu sînge cald. De altfel după interzicerea folosirii hidrocarburilor puternic clorurate, dezinfectarea eficace a terenurilor a devenit o problemă foarte urgentă pentru protecția plantelor.

Agricultura ungară folosește în prezent ierbicide chimice în proporție de 20—25% din necesar, ceea ce este însă insuficient mai ales pentru vița de vie, pomi fructiferi, legume și culturi speciale. Se consideră că pentru o protejare completă a agriculturii ar trebui o utilizare de ierbicide de cel puțin 3 ori mai mare.

Deși majoritatea antidăunătorilor pentru plante sînt folosite împotriva paraziților, se consideră că pentru ridicarea randamentului muncilor agricole este nevoie de lărgirea gamei de produse, cu: defoliante, stimulatori de creștere, deshidratanți și altele. În acest scop s-a fixat drept obiectiv de seamă o intensificare a cercetării chimice în institute și uzine din domeniul agrochimiei.



Indepărtarea apei - a solvenţilor - monomerilor
dintr-un

POLIMER

în instalaţiile de uscare prin pulverizare, pneumatice şi de evaporare sub vid

NIRO ATOMIZER
Suspended Particle Processing

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Tel.: (01) 69 10 11 . Telegr.: Atomniro. Telex 15603

PUBLICOM

PLOIESTI-ROMANIA

Un produs de calitate superioară obținut prin procedeul via cumen

ACETONA

tehnică de sinteză

AVÎND CA PRINCIPALE CARACTERISTICI TEHNICE:

● aspect	lichid limpede, incolor
● greutate specifică la 20°C	0,791—0,793 kg/dm³
● apă	maximum 0,25%
● miscibilitate în apă	în orice proporție, fără opalescență
● interval de distilare la 760 mm Hg 98% din volum	55,7—56,7°C
● reziduu la evaporare	maximum 0,003%
● aciditate (exprimat ca CH_3COOH)	maximum 6,002%
● alcalinitate	lipsă
● proba de permanganat	minimum 2 ore
● cetone (exprimat ca CH_3COCH_3)	minimum 99,5%

Producător:

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE PLOIEȘTI — ROMÂNIA

MULTIPLE DOMENII DE UTILIZARE:

- pentru gelatinizarea fulmicutonului
- ca solvent în industria medicamentelor, lacurilor și vopselelor
- în industria de sinteze organice
- în industria maselor plastice
- ca solvent pentru dizolvarea acetilenei

LIVRARE PROMPTĂ, VIA MARE SAU VIA TERRA

Exportator: CHIMIMPORT

BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Republicii 10
Telefon: 1606 36; Telex: 184, 185

— Uzinele chimice "Carbosin" Copşa Mică

Negru de fum "Metanex D" (FT) STAS 101—71
Negru de fum "Furnal R 300" STAS 101—71
Negru de fum "Carbodis 80" STAS 101—71
Negru de fum "Carbonet I" STAS 101—71
Negru de fum "Metanex R" STAS 101—71
Metacrilat de metil N N.I.I. 2087—67
Negru de fum "Carbodis 50". STAS 101—71
Antirugin N.I.I. 684—67
Acid oxalic tehnic 99% STAS 4992—68
Acid formic tehnic STAS 4993—66
Ţevi de polimetacrilat de metil N.I.I. 4107—68
Plăci de polimetacrilat de metil STAS 7507—66
Sulfat de sodiu tehnic anhidru STAS 2126—69 intrat în vigoare în 1971

AVENI

TELEF. 20 — TELEX 035—247 JUDEŢUL MUREŞ

Uzina de produse sodice

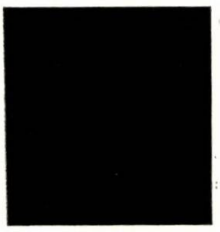
Uzina chimică Turda

Str. Armata Roşie 12. C. Jud. Cluj Telef. 2910.
Telex 031265

Sodă caustică solidă NaOH 98% STAS 98—65
Clor lichid min. Cl_2 99,7% STAS 991—67
Acid clorhidric tehnic şi reactiv — N.I.D. 4200—68 tehnic STAS — 939-66
Clorură de var (Clor activ 26,32,35%) STAS 932—68
Hipoclorit de sodiu soluţie Cl activ min. 12,5% STAS 918—66
Policlorură de vinil PVC tip P, tip S, tip PE STAS tip P — NID 3865/67, tip S — STAS 6641—68, tip PE — N.I.I. — 4137/1968
Clorură ferică soluţie N. I. 93/52
Detoxan conţinut izomer pp' min. 67% STAS 6629—62
Hexaclorciclohexan izomer γ 30% STAS 6713—68
Cloroform STAS 3306—52
Tratraclorură de carbon tehnică şi purificată N.I.I. 33—70
Toluen clorurat tip B STAS 5155/63
Monoclorbenzen
Paradiclorbenzen STAS 4946—55
Ortoclorbenzen
Hexaclorbenzen (Conform caietului de sarcini)
Hidroxid de calciu (var Viena) N.I.I. 3353/65

Ocna Mureş

Sodă calcinată grea greut. volumetrică 1 kg/1
Sodă calcinată 98—99,5% Na_2CO_3 STAS 99—67 şi 5250—66
Sodă caustică 96—98% NaOH STAS 98—65
Bicarbonat de sodiu alimentar şi farmaceutic STAS 1050—69 N I 2228—66.
Silicat de sodiu solid 1/2 şi 1/3 STAS 2902/67
Silicat de sodiu lichid (den. 20°) 1,36, 1,38, 1,39, 1,43, 1.47, 1,50, 1,56, 1,67, 1,71.
Clorură de calciu tehnică hidratată 65—67% N I 1129—64.
Clorură de calciu cristalizată STAS 2073—64
Ionosil N I 1674—66
Sodil
Carbonat de magneziu tehnic
Carbonat bazic de magneziu farmaceutic STAS 4996/70 N I 2464—66
Oxid de magneziu tehnic şi farmaceutic STAS 4996—70 N I 2465—66
Carbonat de sodiu pentru uz fotografic STAS 99—67 şi STAS 5250—66



PRODUSELE NOASTRE SE COMERCIALIZEAZĂ ÎN STRĂINĂTATE PRIN:
CHIMIMPORT — BUCHAREST—ROMANIA
Bd. Republicii nr. 10 or. P.O. Box 525 ● Cable: CHIMIMPORT BUCHAREST
Telex: 184; 185 Telefon: 16.06.36

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE

TÎRN

TÎRNĂVENI — Str. 7 NOIEMBRIE 144 T

produce și livrează :

Combinatul chimic Tîrnăveni

Carbură de calciu tehnic (carbid)-echiv. 260 l C_2H_2/kg. STAS 102—63
Bicromat de sodiu cristalizat ($2H_2O$) și annidrizat — echiv. 55% CrO_3 STAS 3610—066
Sulfat de aluminiu tehnic tip A și B conținut min. 14,3 15,3 17, STAS 342—67
Policlorură de vinil tip E 64 și 61 STAS 7397—66
Oxid de zinc STAS 424—70
Alaun de amoniu tehnic STAS 2959—65
Sulfoaluminat de calciu gr. alb min 92% N.I.I. 3869—67
Plăci de faianță albe și colorate (plăci de fațadă) STAS 233—63
Inele Raschig STAS 4189—69
Cărămizi antiacide
Articole de gresie — chiuvete pentru laborator 6474—61
Gresie ceramică antiacidă — Tuburi și piese de legătură STAS 4234/1/—3/1970
Carbonat de bariu tehnic
Clorură de bariu tehnic
Sulfat de bariu tehnic și farmaceutic
Litopan 30% și 67%
Sulfură de sodiu soluție (conc. 62%)

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE

«BORZEȘTI»

ROMÂNIA

PRODUCĂTOR:

Pentru randamente optime în agricultură folosiți

PRODUSE FITOFARMACEUTICE DE MARCĂ

- DETOXAN®
- HEXACLORAN®
- DETOX®
- DUPLITOX®
- HECLOTOX®
- HECLOTOX®
- CRIPTODIN®
- F.B.7 și 12
- 2,4 — D (sarea de sodiu a acidului, 2,4 — D diclorfenoxiacetic)
- PINETOX 10 P.P.
- PINETOX 50 CE

EXPORTATOR:

CHIMIMPORT

Bd. Republicii 10
Telefon: 16 06 36; Telex: 184, 185
BUCUREȘTI — ROMÂNIA

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

produce:

OXIGEN TEHNIC:

tip 99 min 99 % vol. oxigen
tip 98 min 98 % vol. oxigen
tip 97 min 97 % vol. oxigen

AZOT COMPRIMAT:

calitatea I % min. 99,8 % vol. azot
calitatea II % min 97,5 % vol. azot

AZOTAT DE AMONIU:

îngrăşământ agrtcol granulat, conţinut
în azot: min· 34,5 %
umiditate max. 1 %

AMONIAC TEHNIC;

calitatea I %min. 99,8 % amoniac
calitatea II % min. 99,6 % amăniac

UREE GRANULATĂ ÎNGRĂŞĂMÎNT:

tip I min. 46,2%azot

UREE FURAJERĂ:

tip II min. 46 % azot

UREE TEHNICĂ:

tip III 46,2 % azot

NITROCALCAR 28— azot

CATALIZOTOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O CaO şi SiO_2

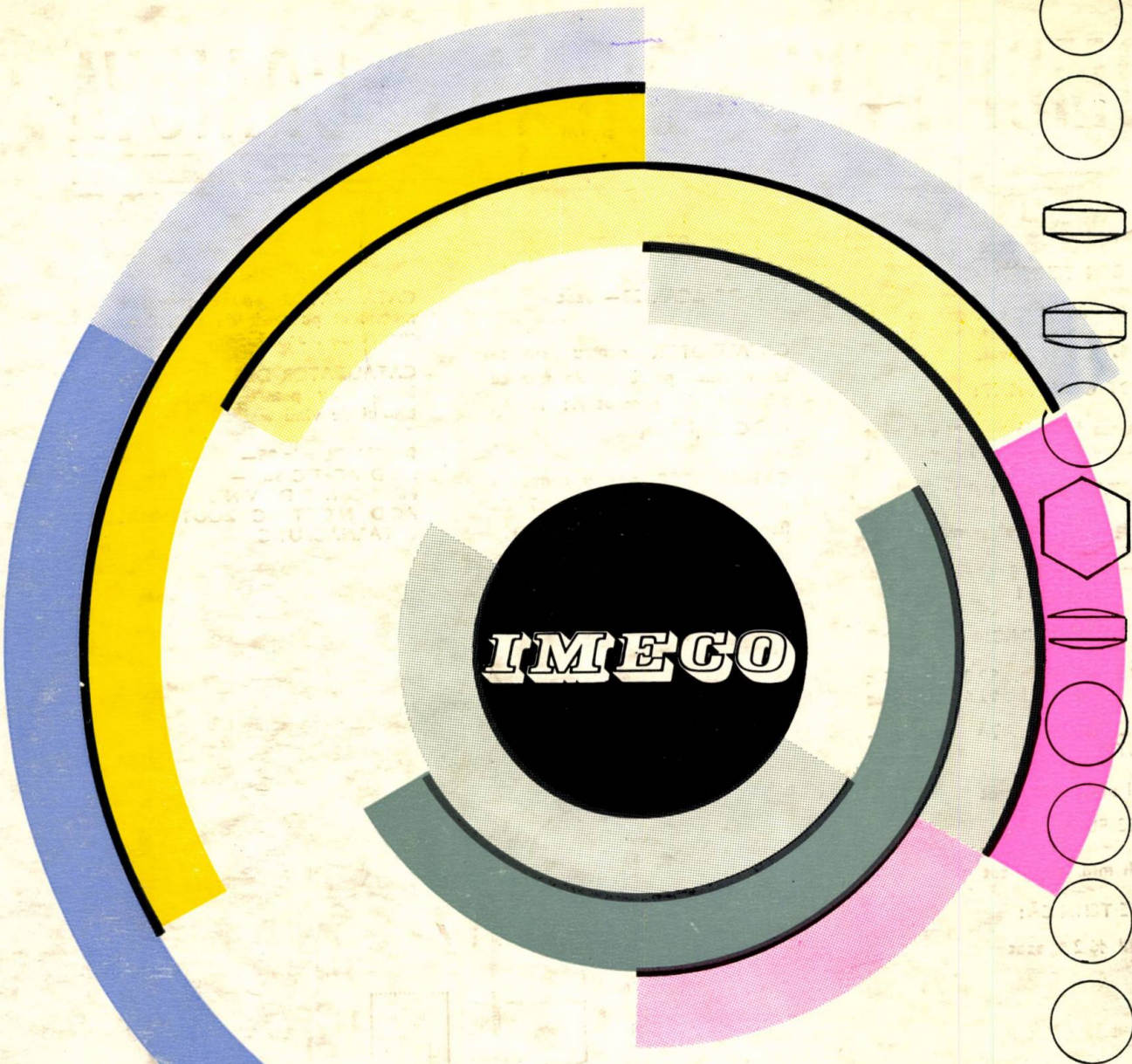
CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de alumină

CATALIZATOR DE ZINC pe cărbune activ pentru sinteza acetatului de vinil

BUTANOL min 95—
ACID ACETIC 98,5—
POLIBCETAT DE VINIL
ACID NICOTINIC ZOOTEHNIC ŞI FARMACEUTIC

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI



CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI

IMECO

BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Ion Șulea Nr. 246 — Sector 4; Telefon: 12.01.72
Telex: 01 14 48

● EXPORT

— Medicamente
— Coloranți
— Reactivi
— Substanțe chimico-farmaceutice
— Cosmetice

● IMPORT

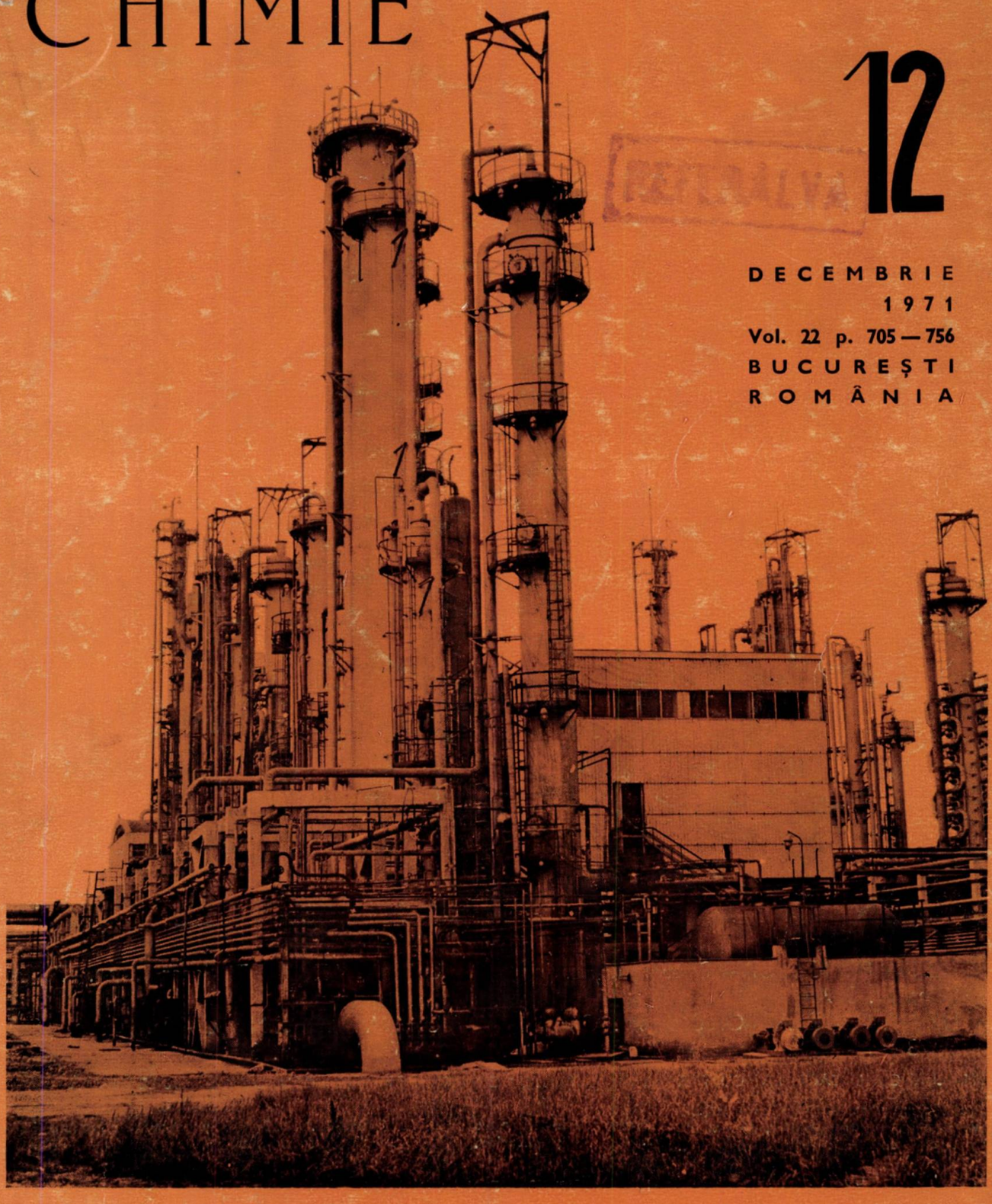
— Substanțe farmaceutice
— Intermediari pentru fabricarea coloranților
— Uleiuri eterice pentru fabricarea cosmeticelor

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

12

DECEMBRIE
1971
Vol. 22 p. 705—756
BUCUREȘTI
ROMÂNIA



POLICOLOR

AZUR

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI ŞI VOPSELE

SOLVENTUL

SIN-TEZA

Produce prin unităţile sale:

- UZINA POLICOLOR — Bucureşti, Bd. Ion Şulea nr. 309
- UZINA SINTEZA — Oradea, str. Chimiei nr. 3—7
- UZINA AZUR — Timişoara, str. Peneş, Curcanul nr. 5
- UZINA SOLVENTUL — Timişoara, Spl. N. Titulescu nr. 31

EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR

Pentru acoperirea suprafeţelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane etc.

EMAILURI CU USCARE LA AER

Pentru industria mobilei, industria constructoare de maşini: automobile, tractoare, utilaje electrocasnice etc.

VOPSELE PENTRU CONSTRUCŢII

Pentru finisarea construcţiilor de zidărie în interior şi exterior.

RĂŞINI POLIESTERICE NESATURATE

Pentru lacuri de mobilă şi pentru prelucrarea în industria maselor plastice.

GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ

Aplicabile prin procedeul: imersie flow-coating, stopire.

CERNELURI DE TIPAR
DETERGENŢI
PRODUŞI AUXILIARI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ
PLASTIFIANŢI
SOLVENŢI

Nr. 12
DECEMBRIE
VOL. 22
1 9 7 1

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREŞTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

★ ★ ★ 705—706 Ce va însemna cincinalul 1971 — 1975 pentru industria chimică

N. RĂDULESCU, S. IACOBESCU-CILIANU şi M. IONESCU 707—710 Sinteza lizinei. Hidroliza α-amino-ε-caprolactamei în sistem continuu

T. GOSTEA, G. NICOARĂ şi A. MAZA 711—714 Produşi noi, derivaţi de uree

C. COCIAŞU şi Al. DUMITRESCU 715—719 Procedeul de obţinere a acetilenei şi etenei cu flacără imersată

A. ZAHARIA şi T. IONESCU 721—723 Obţinerea unui îngrăşământ complex N—P, pornind de la NH_3 şi P_4O_{10}

D. MARCUS şi D. SĂNDULESCU 725—726 Studiul termoanalitic al hexaclorplatinatului de amoniu şi acidului hexacloroplatinic

C. STRĂTULĂ 727—731 Metodă de calcul al curbei de variaţie a difuzivităţii mutuale cu concentraţia în amestecul binar lichid neideal

E. DACIN, E. GLODEANU şi AL. POPESCU 732—735 Epurarea apelor reziduale impurificate cu benzen, etilbenzen şi stiren

SCURTE COMUNICĂRI

K. BRECKNER: *Semnalizator de nivel pentru substanţe solide* p. 719

P. NICOLAU şi E. VĂRZARU: *O nouă metodă de obţinere a oxizilor metalici micşti* p. 724

CRONICĂ

746, 747

AM REŢINUT PENTRU DUMNEVOASTRĂ

736

DOCUMENTARE

742

RECENZII

748

INDEX ALFABETIC DE AUTORI ŞI DE MATERII

750

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă un aspect de la Combinatul chimic — Craiova

CHIMIMPORT

EXPORT

INORGANIC SUBSTANCES

- Calcium carbide
- Soda ASH
- Caustic soda
- Sodium bicarbonate
- Sodium silicate
- Calcium chloride
- Lime chloride
- Silicagel
- Sodium dichromate
- Aluminium chloride
- Aluminium sulphate
- Magnesium oxyde
- Magnesium carbonate

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

- Isobutanol
- Octanol (2-ETHYL-HEXANOL)
- Acetone
- Acrylonitrile
- Acetonitrile
- Trichloroethylene
- Methylene chloride
- Propylene
- Phenol
- Alkylamines

CARBON BLACKS

Types: ISAF, ISAF-HS, HAF, HAF-HS, FEF, SRF-I, SRF-II, PMC

AGRICULTURAL CHEMICALS

- Insecticides based on dichlorodiphenyl-trichloro-ethane
- Insecticides based on hexachloro-cyclohexane
- Criptodin (fungicide on basis of Ehtyl-mercurie-chloride)
  2,4 D (weed killer)
- Choline chloride 70% solution (animal feed supplement)

METAL NAPHTENATES

- Lead naphthenate
- Manganese Naphthenate

ORGANIC ACIDS

- Formic acid
- Oxalic acid
- Naphthenic acids

We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

CHIMIMPORT — BUCHAREST — ROMANIA

Bd. Republicii 10 or P. O. Box 525
Cable : CHIMIMPORT BUCHAREST
Telex: 184 and 185—Tel. 16.06.36

CHIMIMPORT
BUCURESTI

CONTENTS

★ ★ ★ **Editorial** 705

N. RĂDULESCU, S. IACOBESCU CILIANU, M. IONESCU

The Synthesis of Lizin; The Hydrolysis of α-Amino-ε-Caprolactame in Continuous System 707

T. GOSTEA, G. NICOARĂ, A. MAZA

New Urea-Derivate Products 711

C. COCIAȘU, A. DUMITRESCU

The Immersed-Flame Technique for Acetylene and Etene Obtention 715

A. ZAHARIA, T. IONESCU

Obtention of a Complex N—P Fertilizer Starting from NH_3 and P_4O_{10} 721

D. MARCUS, D. SĂNDULESCU

The Thermoanalytical Study of the Ammonium Hexachloroplatinate and of the Hexachloroplatinic Acid 725

C. STRĂTULĂ

A Calculus Method of the Variation Curve of Mutual Diffusivity with Concentration in the Non-Ideal Liquid Binary Mixture 727

E. DACIN, E. GLODEANU, AL. POPESCU

The Purification of Residual Waters Impurified with Benzene, Ethylbenzene and Styrene 732

BRIEF REPORTS

K. BRECKNER

A Level-Signalling Device for Solid Substances 719

P. NICOLAU, E. VĂRZARU

A New Method of Mixed Metallic Oxides 724

N. Rădulescu, St. Iacobescu Cilianu, M. Ionescu: **The Synthesis of Lizin The Hydrolysis of α-Amino -ε-Caprolactame in Continuous System**

The kinetics was studied of the hydrolysis reaction of α — amino- ε — caprolactame to lizin in the presence of NaOH. The kinetic data obtained have been used for establishing a continuous obtention process of lizin from α — amino- — ε — caprolactame.

Rev. Chim, **22**, 1971, nr. 12, p. 711
C. D. 547.466.46

T. Gostea, G. Nicoară, A. Maza: **New Urea-Derivate Products**

The description is given of the synthesis of a series of compounds having the structure of some polysubstituted urea derivates having the general formula:

$$R_1 - NH.CO.N\ R_1R_2$$

The compounds from the series mentioned which have been obtained by condensation of primary amines R_1NH_2 with potassium cyanate or alkyl isocyanate are intended to pharmacodynamic testing as concerns the vasomotive action.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 711
D.C. 661.717.5

A. Zaharia T. Ionescu: **Obtention of a Complex N—P Fertilizer Starting from NH_3 and P_4O_{10}**

Solid P_4O_{11} and gaseous NH_3 do not react under ordinary temperature and pressure conditions.
If the temperature increases, the reaction takes place incompletely since the reaction product formed covers the solid particles with an impervious film through which the ammonia cannot diffuse farther.
It is known that some tests have been made for directing the reaction between the solid P_4O_{10} and the liquid NH_3 as well as between P_4O_{10} vapours and the gaseous NH_3.
The paper presents the experimental results obtained in the conditions in which P_4O_{10} is suspended in an inert liquid and the gaseous NH_3 is introduced into an overpressure reactor. Compounds with high P_4O_{10} and N concentrations and qualities meeting the requirements of fertilizers are obtained.

Rev. Chim., **22**, 1971, nr. 12, p. 721
C.D. 631.893.12

D. Marcus, D. Săndulescu: **The Thermoanalytical Study of the Ammonium Hexachloroplatinate and of the Hexachloroplatinic Acid**

The thermoanalytical study of the ammonium hexachloroplatinate and of the hexachloroplatinic acid allowed to enrich the literature with some new data concerning the decomposition of these combinations. It has been concluded that the decomposition mechanisms are analogous. The results obtained made it possible to establish an optimum decomposition regime which presents an outstanding importance for the platinum refining technology as well as for some analytical methods used to determine this precious metal.

Rev. Chim., **22**, 1971, nr. 12, p. 725
C.D. 543.226:546.926—386

C. Stratulă: **A Calculus Method of the Variation Curve of Mutual Diffusivity with Concentration in the Non-Ideal Liquid Binary Mixture**

The paper presents a new method of calculating the variation curve of the diffusion coefficient with the concentration for non-ideal liquid binary mixtures.
Starting from the knowledge of two experimental values of the diffusion coefficient at two different concentrations and on the basis of some calculus hypotheses, the method offers the possibility of obtaining the diffusion coefficient at whatever concentration of the mixture.
The method has been tested on fifteen non-ideal binary mixtures, azeotrope and non-azeotrope, with positive and negative deviations from Raoult's law, the results obtained being in agreement with the experimental data.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12. p. 727
C.D. 541.123.2

E. Dacin, E. Glodeanu Al. Popescu: **The Purification of Residual Waters Impurified with Benzene, Ethylbenzene and Styrene**

The paper discusses the purification of residual waters impurified with benzene, ethylbenzene and styrene resulting from the installations of a petrochemical complex.
The physical, chemical and biological techniques which can be taken into consideration for the purification of these residual waters are presented comparatively and some economic considerations are included. Some conclusions are drawn concerning the method chosen.

Rev. Chim., **22**, 1971, nr. 12, p. 733
D.C. 628.543:615.715.7

СОДЕРЖАНИЕ

★ ★ ★ **Передовая статья** 705

Н. РЭДУЛЕСКУ, С. ЯКОБЕСКУ
ЧИЛИАНУ, М. ИОНЕСКУ

Синтез лизина; гидролиз α-амино-ε-капролактама в непрерывной системе 707

Т. ГОСТЯ, Г. НИКОАРЭ, А. МАЗА

Новые продукты, производные мочевины..... 711

К. КОЧИАШУ, А. ДУМИТРЕСКУ

Способ получения ацетилена и этена с погруженным пламенем 715

А. ЗАХАРИЯ, Т. ИОНЕСКУ

Получение комплексного удобрения N-P, исходя из NH_3 и P_4O_{10} 721

Д. МАРКУС, Д. СЭНДУЛЕСКУ

Термоаналитическое изучение гексахлорплатината аммония и гексахлорплатиновой кислоты 725

К. СТРЭТУЛЭ

Метод расчета кривой отклонения взаимной диффузионности с концентрацией в бинарной жидкой неидеальной смеси 727

Е. ДАЧИН, Э. ГЛОДЯНУ, АЛ. ПОПЕСКУ

Очистка сточных вод загрязненных бензолом, этилбензолом и стиролом..... 732

К. БРЕКНЕР

Сигнализатор уровня для твердых веществ. 719

П. НИКОЛАУ. Э. ВЭРЗАРУ

Новый метод смешанных металлических окисей 724

Нора Рэдулеску, Стелиана Якобеску Чилиану, Мариана Ионеску: **Синтез лизина; гидролиз α — амино — ε — капролактама в непрерывной системе.**

Изучали кинетику реакции гидролиза α —амино—ε—капролактама к лизину в присутствии NaOH. Полученные кинетические данные использовали при установлении непрерывного способа получения лизина из α — амино — ε — капрлактама.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 707
Д.К. 547.466.46

Т. Гостя, Г. Никоарэ, А. Маза: **Новые продукты, производные мочевины.**

В настоящей работе описывается синтез ряда соединении со структурой производных мочевины, полизамещенных, с общей формулой:

$$R, — NH.CO.NR_1R_2$$

Соединения из указанной серии которые были получены путем конденсации первичных аминов R_1NH_2 с цианатом калия или с алкиловым изоцианатом, предназначены для фармакодинамических тестов с целью выявления сосудо-моторного действия.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 711
Д. К. 661.717.5

Ана Захария, Т. Ионеску: **Получение комплексного удобрения N — P, исходя из NH_3 и P_4O_{10}**

Твердый P_4O_{10} и газовый NH_3 не реакционируют в обычных условиях температуры и давления. С повышением температуры реакция происходит не полностью, т. к. образованный продукт реакции покрывает твердые частицы непроницаемой пленкой, через которую аммиак не может дальше распространятся. Известны попытки сделанные по проведению реакции между твердым P_4O_{10} и жидким NH_3, а также между паровидным P_4O_{10} и газом NH_3. В настоящей работе приводятся опытные результаты полученные в условиях в которых P_4O_{10} подвешивается в инертной жидкости, а газовый NH_3 вводится в реактор при повышенном давлении. Получается соединение с большой концентрацией P_2O_5 и N с соответствующим качеством для удобрения.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 721
Д.К. 631.893.12

Д. Маркус, Д. Сэндулеску: **Термоаналитическое изучение гексахлорплатината аммония и гексахлорплатиновой кислоты.**

Путем термоаналитического изучения гексахлорплатината аммония и гексахлорплатиновой кислоты литература пополнилась новыми данными относительно разложения этих комбинаций Заключили что механизмы разложения аналогичны. Полученные результаты позволили установить оптимальный режим разложения, который имеет большое значение как для технологии аффинажа платины, так и для некоторых аналитических методов по определению этого драгоценного металла.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 725
Д.К. 543.226:546.926 – 386

К. Стрэтулэ: **Метод расчета кривой отклонения взаимной диффузионости с концентрацией в бинарной жидкой неидеальной смеси**

В работе приводится новый метод расчета кривой отклонения диффузного коэффициента с концентрацией для бинарных жидких неидеальных смесей. Зная две опытные величины диффузного коэффициента с двумя различными концентрациями и на основании ряда расчетных гипотез, метод дает возможность получить диффузный коэффициент при всякой концентрации смеси. Этот метод испытывали на пятнадцати бинарных неидеальных смесях, азеотропных и неазеотропных с положительными или отрицательными отклонениями от закона Раульта, полученные результаты соответствовали опытным данным.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 727
Д.К. 541.123.2

Е. Дачин, Эмилия Глодяну, Ал. Попеску: **Очистка сточных вод загрязненных бензолом, этилбензолом и стиролом**

В настоящей статье обсуждается очистка сточных вод, згрязненных бензолом, этилбензолом и стиролом получаемых из установок нефтехимического комплекса. Приводятся сравнительно физические, химические и биологические способы, которые могут быть приняты во внимание для очистки сточных вод; дается ряд экономических соображений и делаются выводы относительно выбранного способа.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 733
Д.К. 628.543:615.715.7

INHALT

★ ★ ★ **Leitartikel** 705

N. RĂDULESCU, S. IACOBESCU CILIANU, M. IONESCU

Synthese des Lyzins, Hydrolyse des α-Amino-ε-Kaprolaktams in kontinuierlichem System 707

T. GOSTEA, G. NICOARĂ, A. MAZA

Neue Erzeugnisse, Derivate des Harnstoffs 711

C. COCIAȘU, A. DUMITRESCU

Herstellungsverfahren des Azetylens und Äthans mit Eintauchflamme..... 715

A. ZAHARIA, T. IONESCU

Herstellung eines N-P-Komplexdüngers, ausgehend von NH_3 und P_4O_{10} .. 721

D. MARCUS, D. SĂNDULESCU

Thermoanalytische Untersuchung des Ammonium-Hexachlorplatinats und der Hexachlorplatinsäure 725

C. STRĂTULĂ

Berechnungsmethode der Variationskurve der gegenseitigen Diffusivität für die Konzentration eines nichtidealen, flüssigen binären Gemisches 727

E. DACIN, E. GLODEANU, AL. POPESCU

Reinigung der, durch Benzol, Äthylbenzol und Styrol verunreinigten Abwässer 732

KURZREFERATE

K. BRECKNER

Pegelanzeiger für feste Stoffe.... 719

P. NICOLAU, E. VĂRZARU

Ein neues Verfahren für metallische Mischoxyde 724

N. Rădulescu, Ș. Iacobescu Cilianu, M. Ionescu: **Synthese des Lysins, Hydrolyse des α-Amino-ε-Kaprolaktams in kontinuierlichem System**

Es wurde die Kinetik der Hydrolysereaktion des α – Amino – ε – Kaprolaktams zu Lysin in Anwesenheit des NaOH untersucht. Die erzielten kinetischen Daten wurden zur Festlegung eines kontinuierlichen Gewinnungsprozesses des Lysins aus α – Amino – ε – Kaprolaktams verwendet.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 707
D.K. 547.466.46

T. Gostea, G. Nicoară, A. Maza: **Neue Erzeugnisse, Derivate des Harnstoffs**

Es wird die Synthese einer Reihe von Verbindungen, mit der Struktur einiger polysubstituierten Harn stoffderivate und der allgemeinen Formel:

$$R_1 - NH.CO.N\ R_1R_2$$

dargelegt.
Die Verbindungen dieser Reihe, die durch die Kondensation der primären Amine R_1NH_2 mit Kaliumzyanat oder Alkylizozyanat erzielt wurden, dienen zur pharmakodynamischen Testung von Präparaten mit vasomotorischer Wirkung.

Rev. Chim., **22**, 1971, nr. 12, p. 711
D.K. 661.717.5

A. Zaharia, T. Ionescu: **Herstellung eines N-P-Komplexdüngers, ausgehend von NH und P_4O_{10}**

Das solide P_4O_{10} und das gasförmige NH_3 reagieren nicht unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckbedingungen.
Mit wachsender Temperatur kommt es zu einer unvollständigen Reaktion, da das gebildete Reaktionserzeugnis die festen Teilchen mit einem undurchlässigen Film umgibt, der die weitere Diffusion des Ammoniaks verhindert. Es wurden bereits Versuche unternommen, die Reaktion zwischen solidem P_4O_{10} und flüssigem NH_3 sowie zweischen P_4O_{10}-Dampf und gasförmigem NH_3 durchzuführen.
Die vorliegende Arbeit enthält die Versuchsergebnisse, die durch die Suspension des P_4O_{10} in einer reaktionsträgen Flüssigkeit und die Einführung des gasförmigen NH_3 in einem Überdruckreaktor erzielt wurden. Es wurden Verbindungen mit einer höheren P_2O_5- und N-Konzentration und mit den entsprechenden Eigenschaften der Düngemittel erzielt.

Rev. Chim. **22** 1971, nr. 12, p. 721
D.K. 631.893.12

D. Marcus, D. Săndulescu: **Thermoanalytische Untersuchung des Ammonium- Hexachlorplatinats und der Hexachlorplatinsäure**

Durch die thermoanalytische Untersuchung des Ammonium-Hexachlorplatinats und der Hexachlorplatinsäure wurde die Fachliteratur mit neuen Daten über die Zersetzung dieser Verbindungen bereichert. Es wird die Schlussfolgerung gezogen, dass die Zersetzungsvorgänge gleichartig verlaufen.
Auf Grund der erzielten Ergebnisse wurden die optimalen Zersetzungsbedingungen festgelegt, die sowohl in der Auflockerungstechnologie des Platins, wie auch bei einigen analytischen Methoden zur Bestimmung dieses Edelmetalls, von besonderer Bedeutung sind.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 725
D.K. 543.226:546.926–386

C. Strătulă: **Berechnungsmethode der Variationskurve der gegenseitigen Diffusivität für die Konzentration eines nichtidealen fiüssigen binären Gemisches**

Der Verfasser beschreibt eine neue Berechnungsmethode der Variationskurve des Diffusionskoeffizienten mit einer Konzentration für nichtideale flüssige binäre Gemische.
Von zwei bekannten Versuchswerten des Diffusionskoeffizienten zweier verschiedener Konzentration ausgehend, und auf Grund einer Reihe von Berechnungshypothesen, kann mit dieser Methode der Diffusionskoeffizient für jede Konzentration des Gemisches ermittelt werden.
Die Methode wurde an 15, azeotropen und nichtazeotropen, nichtidealen, binären Gemischen, mit positiven und negativen Abweichungen vom Raoult-Gesetz getestet und Ergebnisse im Einklang mit den Versuchsdaten erzielt.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 727
D.K. 541.123.2

E. Dacin, E. Glodeanu, Al. Popescu: **Reinigung der, durch Benzol, Äthylbenzol und Styrol verunreinigten Abwässer**

Der Artikel befasst sich mit der Reinigung der Abwässer, die durch Benzol, Äthylbenzol und Styrol aus den Anlagen eines petrochemischen Komplexes verunreinigt werden.
Die physikalischen, chemischen und biologischen Verfahren, die bei der Reinigung dieser Abwässer in Frage kommen, werden vergleichsweise dargelegt.

Rev. Chim., **22** 1971, nr. 12, p. 733
D.K. 628.543:615.715.7

SOMMAIRE

★ ★ ★ **Editorial** 705

N. RĂDULESCU, S. IACOBESCU CILIANU, M. IONESCU

La synthèse de la lizine; l'hydrolyse de l'α- amino-ε-caprolactame en système continu 707

T. GOSTEA, G. NICOARĂ, A. MAZA

Produits nouveaux dérivés de l'urée 711

C. COCIAȘU, A DUMITRESCU

Procédé d'obtention de l'acéthylene et de l'étène à flamme immersée 715

A. ZAHARIA, T. IONESCU

L'obtention d'un engrais complexe N-P à partir de NH_3 et du P_4O_{10} 721

D. MARCUS, D. SĂNDULESCU

Etude thermoanalytique de l'hexachloroplatinate d'ammonium et de l'acide hexachloroplatinique 725

C. STRĂTULĂ

Méthode de calcul de la courbe de variation de la diffusibilité mutuelle avec la concentration dans le mélange binaire liquide non-idéal 727

E. DACIN, E. GLODEANU, AL. POPESCU

L'épuration des eaux résiduelles impurifiées au benzène, à l'éthylbenzène et au styrène 732

BRÈVES COMMUNICATIONS

K. BRECKNER

Avertisseur de niveau pour substances solides 719

P. NICOLAU, E VĂRZARU

Une nouvelle méthode des oxydes métalliques mixtes 724

N. Rădulescu, St. Iacobescu Cilianu, M. Ionescu: **La synthèse de la lizine, l'hydrolyse de l'α-amino-ε-caprolactame en système continu**

On a étudié la cinétique de la réaction d'hydrolyse de l'α-amino-ε-caprolactame à la lizine en présence du NaOH. Les données cinétiques obtenues ont été utilisées pour établir un procédé continu permettant d'obtenir la lizine de l'α-amino-ε-caprolactame.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 707
C.D. 547.466.46

T. Gostea, G. Nicoară, A. Maza: **Produits nouveaux dérivés de l'urée**

On décrit la synthèse d'une série de composés ayant la structure de certains dérivés de l'urée, polysubstitués et la formule générale:

$$R_1 - NH.CO.N\ R_1R_2$$

Les composés de la série mentionnée, qui ont été obtenus par la condensation des amines primaires R_1NH_2 au cyanate de potassium ou à l'isocyanate d'alkyl sont destinés au testing pharmacodynamique en ce qui concerne l'action vasomotrice.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 711
C.D. 661.717.5

A. Zaharia, T. Ionescu: **L'obtention d'un engrais complexe N-P à partir de NH_3 et P_4O_{10}**

Le P_4O_{10} solide et le NH_3 gazeux ne réagissent pas dans des conditions usuelles de température et de pression.
Avec l'augmentation de la température, la réaction a lieu de façon incomplète, car le produit de réaction formé couvre les particules solides d'une pellicule imperméable par laquelle l'ammoniac ne peut plus diffuser. On connaît des essais effectués pour conduire la réaction entre le P_4O_{10} solide et le NH_3 liquide, ainsi qu'entre le P_4O_{10} vapeurs et le NH_3 gaz.
Les auteurs présentent les résultats expérimentaux obtenus dans les conditions où le P_4O_{10} est suspendu dans un liquide inerte et le NH_3 gazeux est introduit dans un réacteur à surpression. On obtient des composés à haute concentration en P_4O_{10} et N et ayant des qualités correspondant aux engrais.

Rev. Chim., **22**, 1971, nr. 12, p. 721
C.D. 631.893.12

D. Marcus, D. Săndulescu: **Etude thermoanalytique de l'hexachloroplatinate d'ammonium et de l'acide hexachloroplatinique**

L'étude thermoanalytique de l'hexachloroplatinate d'ammonium et de l'acide hexachloroplatinique a permis de compléter par des données nouvelles la littérature en ce qui concerne la décomposition de ces combinaisons. Il a été conclu que les mécanismes de décomposition sont analogues.
Les résultats obtenus ont permis d'établir un régime optimum de décomposition qui présente une importance particulière autant dans la technologie d'affinage du platine, que pour certaines méthodes analytiques utilisées pour déterminer ce métal précieux.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 725
C.D. 543.226:546.926–386

C. Strătulă: **Méthode de calcul de la courbe de variation de la diffusibilité mutuelle avec la concentration dans le mélange binaire liquide non-idéal**

L'article présente une nouvelle méthode de calcul de la courbe de variation du cœfficient de diffusion avec la concentration pour des mélanges binaires liquides non-idéaux.
En partant de la connaissance de deux valeurs expérimentales de cœfficient de diffusion à deux concentrations différentes et fondée sur certaines hypothèses de calcul, la méthode offre la possibilité d'obtenir le cœfficient de diffusion à n'importe quelle concentration du mélange.
La méthode a été essayée sur quinze mélanges binaires non-idéaux, azéotropes et non-azéotropes,avec des déviations positives et négatives de la loi de Raoult, les résultats obtenus étant en concordance avec les données expérimentales.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 12, p. 727
C.D. 541.123.2

E. Dacin, E. Glodeanu, Al. Popescu: **L'épuration des eaux résiduelles impurifiées au benzène, à l'éthylbenzène et au styrène**

On discute l'épuration des eaux résiduelles impurifiées au benzène, à l'éthylbenzène et au styrène, résultées des installations d'un complexe pétrochimique.
On présente de façon comparative les procédés physiques, chimiques et biologiques qui peuvent être pris en considération pour l'épuration de ces eaux résiduelles; quelques observations d'ordre économique sont suivies de conclusions sur le procédé choisi.

Rev. Chim., **22**, 1971, nr. 12, p. 733
C.D. 628.543:615.715.7

CE VA ÎNSEMNA CINCINALUL 1971—1975 PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

Prin planul cincinal ale cărui principale caracteristici vizează asigurarea în continuare a unui înalt ritm de creștere economică și orientarea spre perfecționarea laturilor calitative ale procesului de industrializare, conducerea partidului nostru a oferit națiunii un vast program de dezvoltare multilaterală.

În acest cadru, industria chimică se prezintă și în perioada 1971—1975 ca cea mai dinamică ramură a economiei naționale, cu un ritm mediu anual de creștere de 16,2—17,5%.

Această opțiune este determinată de necesitatea valorificării cît mai eficiente a unor resurse materiale, de cererea crescîndă de produse chimice în țară și pe piețele externe.

Pentru realizarea acestui ritm, în industria chimică se vor investi în acest cincinal peste 22% din volumul total al investițiilor industriale.

Eforturile mari care se fac pentru dezvoltarea chimiei creează premisele necesare și, în același timp, justifică cerința ca această ramură să participe tot mai activ la satisfacerea nevoilor economiei naționale, la evitarea unor importuri costisitoare și la sporirea eficienței exporturilor noastre.

De aceea, în această ramură, care va avea investiții mari și ale cărei produse se reînnoiesc foarte repede pe plan mondial, se vor crea toate condițiile pentru o largă promovare a cercetării proprii. Perfecționarea continuă a procedeelor tehnologice existente și elaborarea unor noi procedee de concepție românească vor constitui o condiție primordială pentru îmbunătățirea caracteristicilor tehnice și economice ale produselor fabricate, punînd totodată în valoare noi resurse naturale, neintroduse încă în circuitul economic. În acest scop, va trebui să avem în vedere că realizarea unei legături strînse între știință și tehnologie, între cercetare și producție, între învățămînt superior și practica industrială constituie chezășia succeselor noastre viitoare.

Numărul mare de instalații noi (peste 300) care urmează să fie puse în funcțiune în această perioadă, dintre care un număr de 67 de capacități vor fi realizate pînă la finele acestui an, redă o imagine fidelă a efortului pe care trebuie să-l depună toți lucrătorii din industria chimică pentru traducerea în fapt a acestui vast program de dezvoltare polidimensionată.

Acest program va conduce la o apreciabilă lărgire a gamei de produse și de sortimente în toate sectoarele industriei chimice, va contribui la dezvoltarea unor produse de mic tonaj, în special în industria coloranților, medicamentelor, produselor chimice intermediare și auxiliare, precum și la îmbinarea capacităților de mari dimensiuni, specifice sectoarelor petrochimice și de îngrășăminte, cu unități mijlocii sau mici, ale căror programe de fabricație vor putea fi adoptate mai operativ la cererile consumatorilor interni și externi.

Dezvoltarea industriei chimice ca parte integrantă a procesului complex de dezvoltare multilaterală a economiei noastre nu a putut fi concepută fără a avea în vedere rolul industriei petrochimice, domeniu în care sînt concentrate cele mai multe și mai noi realizări ale tehnicii și tehnologiei chimiei și care oferă posibilitatea obținerii unei game largi de produse pentru prelucrări ulterioare în condiții economice avantajoase. Ținînd seamă de aceste realități, în cincinalul trecut petrochimiei i-au fost acordate peste 40% din volumul investițiilor repartizate industriei chimice. Și în actualul cincinal volumul investițiilor va fi menținut la un nivel ridicat, fapt ce va face ca, la finele anului 1975, acest sector să asigure aproape 47% din producția întregii ramuri chimice. Vor fi dezvoltate actualele instalații de fabricare a cauciucului sintetic, paralel cu realizarea altor două unități. Producerea în țară a cauciucului poliizoprenic va diversifica gama producției de elastomeri, care va permite dezvoltarea industriei de anvelope în principal și a industriei prelucrătoare de cauciuc, în general.

O altă direcție principală de dezvoltare a ramurii chimice este sectorul îngrășămintelor chimice și al produselor necesare dezvoltării agriculturii. În conformitate cu indicațiile date de conducerea de partid și de stat, volumul total al investițiilor care vor fi acordate acestui sector va fi de aproape 32% din fondul total de investiții.

Producția de îngrășăminte va crește din 1975 de circa 3 ori, în comparație cu producția anului 1970, deci într-un ritm mai ridicat decît ritmul întregii ramuri chimice. Paralel cu această dezvoltare va avea loc și o modificare a structurii produselor, în sensul că va fi mărită concentrația în substanța chimică a îngrășămintelor, se vor livra agriculturii îngrășăminte concentrate și îngrășăminte complexe, în componența cărora vor intra două sau trei elemente nutritive. Această diversificare a producției se va asigura atît prin dezvoltarea vechilor platforme industriale, cît și prin crearea unor noi unități, dintre care menționăm combinatele de la Slobozia și Arad.

În afara îngrășămintelor, agriculturii îi vor fi livrate în cantități sporite pesticide, biostimulatori, vitamine, antibiotice, săruri minerale și proteine sintetice, în scopul protejării culturilor și, respectiv, al dezvoltării și diversificării bazei furajere.

De asemenea, se au în vedere realizări de noi game de medicamente veterinare.

În vederea economisirii unor cantități sporite de metal și de lemn, cît și pentru diversificarea producției de ambalaje, în actualul cincinal producția de materiale plastice va crește de circa 27 de ori, realizînd un ritm mediu anual de creștere de 22%. Orientarea producției acestui sector se va face în concordanță cu tendințele pe plan mondial și cu dezvoltarea industriei petrochimice, furnizorul de materii prime. Se vor dezvolta, în principal, producția de prelucrare a poliolefinelor, polivinilicelor și polistirenului, precum și industria de rășini sintetice.

Dintre grupele de produse ce se vor asimila, se menționează reperele pentru industria construcțiilor de mașini, necesare producției de autoturisme Dacia 1300, autocamioane MAN Diesel și pentru echiparea unor nave și cargouri construite în țară, pentru industria electrotehnică și electronică, necesare echipării mașinilor de calcul, radiourilor și televizoarelor, pentru sectorul construcțiilor industriale și civile, în scopul reducerii greutății obiectivelor construite și al economisirii lemnului și metalelor feroase și neferoase, și pentru sectorul de ambalaje, pentru aproape toate tipurile de produse alimentare, textile, medicamentoase, cosmetice etc.

În această perioadă se va produce, pentru prima dată în țară, polietilenă de joasă și medie presiune, importantă sursă de materii prime pentru industria prelucrătoare de materiale plastice. Se vor mai realiza, de asemenea, repere din poliesteri armați cu fibre de sticlă, policarbonați, polipropilenă și copolimeri ABS.

În sectorul prelucrării cauciucului se remarcă, în primul rînd dezvoltarea producției de anvelope auto — tractor — camion și diversificarea acesteia în funcție de necesarul intern și de cerințele pieții externe. Alături de dimensiunile 12,4/11—38, 9,5/9—36 și 12,4/11—36 radiale, care au intrat în producție curentă, pentru tractoarele de tip legumicol, pomicol și viticol, și dimensiunile 18,4/15—25, pentru echiparea combinelor de tip Gloria, în anii viitori se vor introduce în fabricație noi tipuri de anvelope de tractoare, și anume 13,6/12—28 și 14,9/13—28.

Se va diversifica, de asemenea, și gama de anvelope auto—moto—velo.

Producția de fire și fibre sintetice, al cărei nivel va fi în 1975 de peste 2,2 ori mai mare decît în 1970, ca urmare a alocării a peste 11% din valoarea fondului de investiții ale ramurii chimice, va căpăta o pondere tot mai importantă în balanța de materii prime pentru industria textilă. Această pondere va crește de la 45%, cît a reprezentat în 1970, la circa 85%, la finele cincinalului. Se vor realiza noi capacități de producție și noi sortimente de fire și fibre poliamidice, poliacrilonitrilice, poliesterice și celulozice. Acest fapt va permite îndeplinirea cu succes a programului partidului, privind realizarea unor sortimente tot mai variate și în cantități sporite de produse textile pentru piața internă.

În structura producției chimice, în acest cincinal va avea loc o schimbare calitativă, prin extinderea produselor de mic tonaj, al căror volum va crește de peste patru ori în raport cu anul 1970.

Realizarea în țară a unei game sporite de plastifianți, emulgatori, catalizatori, auxiliari textili și de pielărie va duce la creșterea valorică a tonei de produse chimice, realizînd în același timp și importante reduceri de fonduri valutare.

Un aport deosebit la realizarea acestor produse l-au adus institutele de cercetări din cadrul ramurii chimice, care au elaborat numeroase procedee tehnologice pentru obținerea acestor produse.

Industria de coloranți, care, comparativ cu anul 1950, prezintă astăzi o creștere a producției de peste 10 ori, va continua și în viitor să se dezvolte atît cantitativ, cît și ca diversitate a sortimentelor. Se vor livra cantități sporite de rășini poliesterice necesare construcțiilor civile, industriale și aeronautice, emailuri cu uscare la aer și la cuptor, utilizate în industria construcțiilor de mașini și a bunurilor de uz casnic, lacuri poliesterice și nitrocelulozice pentru finisarea mobilei, emailuri pentru PFL, tencuială stropită și vopsele pentru finisări în industria construcțiilor, coloranți pentru fibre chimice și materiale, pigmenți ș.a.

Sectorul industrial chimico-farmaceutic, care în prezent produce peste 1000 de produse medicamentoase pentru uz uman și veterinar, va continua să-și dezvolte și să-și diversifice producția, asimilînd sau creînd noi tipuri de medicamente. Astfel, nomenclatorul medicamentelor va fi îmbogățit cu noi tipuri de produse din grupele tuberculo-statice, antireumatice, antibiotice, sulfamidice, antihistaminice, hipnotice și sedative, anticonvulsivante, narcotice, spasmolitice, diuretice, antidiabetice, cardiovasculare, hormoni, vitamine și altele. Se va insista, de asemenea, în mod special asupra îmbunătățirii calității produselor, în vederea prezentării lor la nivelul celor mai exigente farmacopei de uz internațional.

Corespunzător dezvoltării industriei chimice organice, se va dezvolta și industria chimică anorganică. În concordanță, cu necesarul economiei naționale vor fi dezvoltate capacitățile de producție pentru produse sodice, acid sulfuric, acid clorhidric, amoniac, carbid, săruri anorganice ș. a.

Și în domeniul detergenților, săpunurilor și cosmeticelor se prevăd creșteri ale capacităților de producție și o diversificare a sortimentelor.

Se vor livra pieții noi sortimente de detergenți cu putere mare de curățire și spumare pentru spălarea țesăturilor din fibre naturale și chimice, pentru tapițeriile din materiale plastice, substanțe de tratare și avivaj al țesăturilor după spălare, produse pentru odorizarea și dezodorizarea încăperilor, săpunuri și paste de dinți speciale, lacuri de unghii, emulsii tonice nutritive pe bază de extracte vegetale pentru ten, apă de colonie, parfumuri etc.

Programul de dezvoltare a ramurii chimice în acest cincinal prevede, pe lîngă satisfacerea necesarului intern de produse chimice, și importante cantități de produse chimice pentru export. Se va trece la o livrare constantă și sporită de produse chimice pe piața externă. În actualul cincinal, valoarea totală a acestor produse destinate exportului se apreciază a fi de 2,3 ori mai mare decît valoarea produselor exportate în perioada 1966—1970. De asemenea, și variația sortimentelor destinate exportului va fi mult diversificată.

În afara exportului de produse, continuînd acțiunea inițiată în perioada precedentă, se va urmări și în viitor exportul de instalații chimice și proiecte românești. Se vor construi în străinătate uzine de mare capacitate pentru sodă calcinată, superfosfat granulat, acid sulfuric și altele.

De asemenea, în cadrul contractelor de colaborare tehnico-economică, se va acorda asistență tehnică la lucrările ce se execută împreună cu partenerii externi.

Fără îndoială, actualul cincinal care a început este cea mai mare acțiune de dezvoltare pe care a cunoscut-o vreodată ramura chimică.

Dublarea capacității actualei industrii chimice, care reprezintă de fapt efortul depus în patru cincinale, în numai cinci ani înseamnă o operă îndrăzneață, dar posibil de realizat, datorită potențialului de care dispune astăzi economia națională și capacității tehnice a tuturor lucrătorilor din ramura chimică.

Pentru îndeplinirea sarcinilor mari ce revin industriei chimice, în anii cincinalului se impune o concentrare mai mare a eforturilor, o dăruire și mai puternică din partea tuturor lucrătorilor ramurii chimice pentru aplicarea neabătută în viață a hotărîrilor partidului.

Înțelegînd unitatea dialectică indestructibilă dintre acțiune și conștiință, dintre munca făuritoare de bunuri materiale și convingerile politico-ideologice, necesitatea unei atitudini conforme cu cerințele societății, cu idealurile pe care le slujim și pentru care luptăm, numai așa ne vom putea mobiliza pentru aducerea la îndeplinire a sarcinilor ce ne revin.

Aceasta este singura cale de realizare a mărețului program de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate din care industria chimică face parte integrantă.

Nora Rădulescu, Steliana Iacobescu-Cilianu şi Mariana Ionescu

SINTEZA LIZINEI. HIDROLIZA α-AMINO-ε-CAPROLACTAMEI ÎN SISTEM CONTINUU

Reacţia de hidroliză a α-amino-ε-caprolactamei (ACL) se poate încadra în mecanismul general de hidroliză a lactamelor şi, deci, poate avea loc în cataliză acidă [1] sau bazică. S-a studiat hidroliza în cataliză bazică, în prezenţă de NaOH, $Ca(OH)_2$, NH_3, piperidină şi hidroliză fără agent alcalin (prin bazicitatea α-amino-ε-caprolactamei şi a lizinei rezultate din reacţie). Rezultatele obţinute sînt în concordanţă cu scara valorilor de bazicitate corespunzătoare (tabela 1).

Tabela 1

Agent bazic	K.b.	Temperatura reactor, °C	Presiune reactor, atm	τ reactor, h	Conversie
NaOH	—	100	—	1	100
$Ca(OH)_2$	$3{,}74.10^{-2}$	140	3,68—4	4	100
Piperidină	$1{,}58.10^{-3}$	150	6	4	100
Fără agent	$3{,}39.10^{-4}$	170	8	11	81
Amoniac	$1{,}8.10^{-5}$	170	20	11	50—60

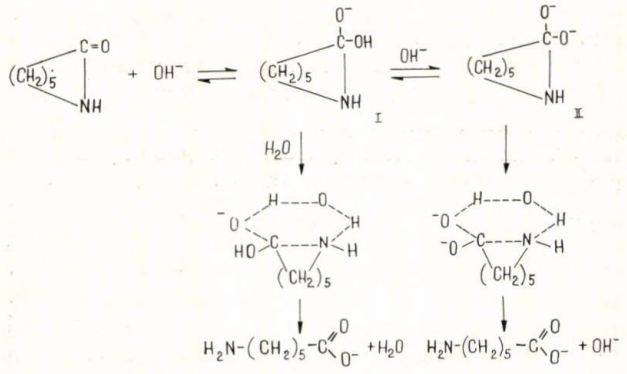
Pentru procedeul studiat, ţinînd seamă de necesitatea unei viteze de reacţie mari, a unei conversii complete, a unor posibilităţi avantajoase de izolare a lizinei, precum şi a preţului redus, s-a ales ca agent alcalin hidroxidul de sodiu.

În literatură nu este descris un procedeu continuu de hidroliză a α-amino-ε-caprolactamei sau a lactamelor în general. Studiul întreprins a urmărit:

— Determinarea valorilor constantei de viteză şi ale energiei de activare a reacţiei globale, date necesare calculului parametrilor de funcţionare ai reactorului continuu.

— Stabilirea parametrilor optimi de funcţionare a reactorului continuu.

Date cinetice asupra hidrolizei α-amino-ε-caprolactamei nu sînt prezentate în literatură. Pentru hidroliza lactamelor, în general, V i n n i c k şi colaboratorii [2,3] au stabilit o cinetică de ordin total II, utilizînd concentraţii de lactame cuprinse între $3 \cdot 10^{-3} \div 6 \cdot 10^{-3}$ mol/l şi concentraţii variabile de agent alcalin, hidroxid de potasiu, 1—45%. În concordantă cu datele cinetice obţinute, autorii propun următorul mecanism:



Initial are loc o adiţie a OH^- la $^-C = 0$ cu formarea anionului I. Adiţia poate fi urmată de extragerea unui proton din anionul I cu formarea dianionului II, care se combină cu apa într-o reacţie determinantă de viteză. Anionul I poate da prin reacţie cu apa acelaşi aminoacid ca şi dianionul II.

Mecanismul acesta este în concordanţă, de altfel, cu concepţia generală asupra hidrolizei amidelor în mediu alcalin, care decurge printr-un mecanism AcB_2 [4].

K a n e şi M u r o m o v a [5, 6] au demonstrat ulterior că şi la concentraţii mai mari de ε-caprolactamă (0,86 moli/l) şi de hidroxid de sodiu soluţie 1—30%, reacţia de hidroliză are loc după o cinetică de ordin total II.

În studiul hidrolizei α-amino-ε-caprolactamei efectuat de autori determinările cinetice s-au executat în limitele de concentraţie de 0,078 ÷ 1,53 moli/l lactamă şi 0,276 ÷ 3,76 moli/l NaOH, într-un interval de temperatură cuprins între 50—100°C; aceste valori şi limite au fost alese astfel încît să corespundă datelor practice optime stabilite pentru hidroliza discontinuă a α-amino-ε-caprolactamei în prezenţa NaOH [7,8], iar determinările au fost efectuate prin măsurarea gradului de hidroliză la timpi diferiţi, dozînd grupa carboxil formată.

Prin metoda calculului constantei de viteză din ecuaţia integrată a unei reacţii de ordinul II pentru diferite perechi de valori concentraţie: timp, s-a determinat că ordinul de reacţie total pentru domeniul de concentraţie stabilit este II. S-a observat că valoarea constantei de viteză K_{II} pentru α-amino-ε-caprolactamă rămîne practic constantă la variaţia concentraţiei în limitele menţionate şi în timpul variaţiei conversiei de la 0 la 90%, şi ea este mai mare decît cea determinată de K a n e pentru ε-caprolactamă (CL) (tabela 2).

Autorii consideră că rezultatele obţinute sînt în concordanţă cu observaţia că substituenţii atrăgători de electroni la carbonul vecin al grupei carbonil amidice accelerează hidroliza amidelor [4].

Ordinul de reacţie parţial, în raport cu fiecare dintre reactanţi, se calculează prin metoda diferenţială, care foloseşte vitezele de reacţie iniţiale şi

Tabela 2

	ACL		CL	
	t°,C	K_{II}. 10^3 lmol/min	t,°C	K_{II}. 10^3 lmol/min
1	51,5	3,4	50	0,0235
2	60	6,6	60	0,0514
3	70	11,5	70	0,0989
4	80	20	75	0,140
5	88,5	33,5	—	—
6	100	66	—	—

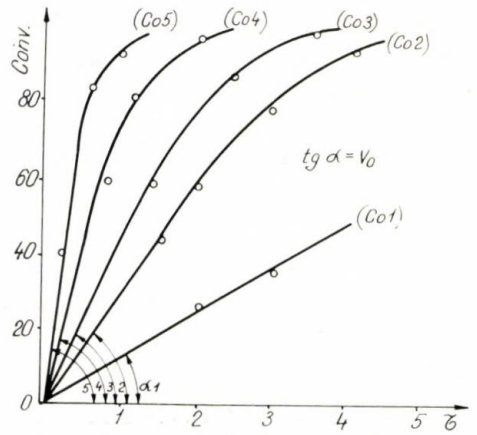


Fig. 1. Variaţia conversiei în timp, pentru diferite valori ale concentraţiei iniţiale de NaOH (concentraţia iniţială de ACL = 0,276 m/l); v_0 = tg α.

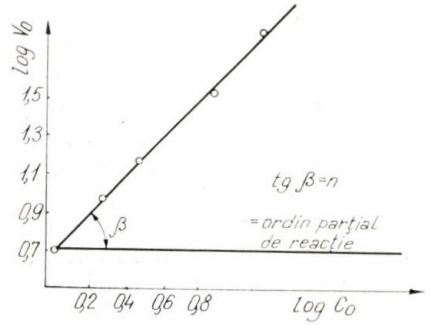


Fig. 2. Calculul ordinului parţial de reacţie în raport cu NaOH din diagrama log $v_0 = f(C_0)$.

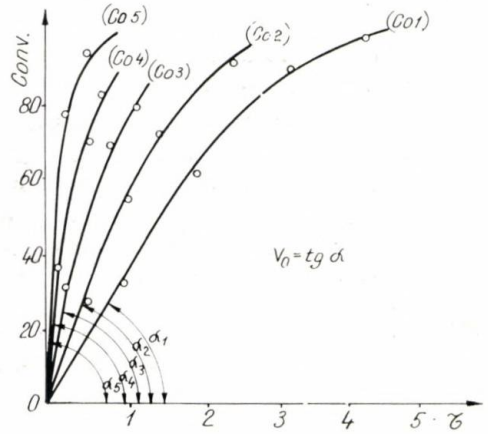


Fig. 3. Variaţia conversiei în timp pentru diferite valori ale concentraţiei iniţiale de ACL (concentraţia iniţială de NaOH = 0,078 m/l).

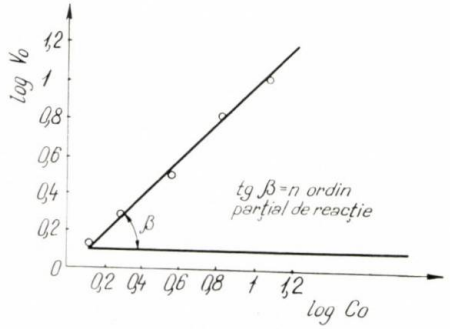


Fig. 4. Calculul ordinului parţial de reacţie în raport cu ACL — din diagrama log $v_0 = f(C_0)$.

concentraţiile iniţiale ale reactanţilor [9]. Formula utilizată este:

$$\log V_0 = \log K + n \log C_0$$

în care:

V_0, C_0 reprezintă viteza de reacţie iniţială, respectiv concentraţii iniţiale ale reactanţilor;

n — ordin parţial de reacţie în raport cu reactantul a cărui concentraţie iniţială a fost variată.

Efectuînd determinări ale vitezelor de reacţie iniţiale la diferite concentraţii iniţiale şi reprezentînd grafic logaritmul vitezei iniţiale în funcţie de logaritmul concentraţiei iniţiale, se obţine o dreaptă a cărei pantă este ordinul parţial de reacţie, în raport cu reactantul a cărui concentraţie iniţială a fost variată. Vitezele de reacţie iniţiale se calculează grafic din pantele tangentelor la curbele care reprezintă variaţia conversiei în funcţie de timp, la momentul 0 al reacţiei.

La hidroliza ACL, menţinînd constantă concentraţia iniţială de ACL (0,276 moli/l), pentru diferite valori ale concentraţiei iniţiale C_0 ale hidroxidului de sodiu, s-au trasat curbele conversie în funcţie de timp (fig. 1), din care s-au calculat valorile corespunzătoare V_0. Reprezentînd grafic perechile de valori C_0 şi V_0, din panta dreptei obţinute (fig. 2) s-a calculat ordinul parţial de reacţie în raport cu NaOH, care este 1.

Similar, menţinînd constantă concentraţia iniţială de hidroxid de sodiu (0,078 moli/l) pentru diferite valori ale concentraţiei iniţiale de ACL, s-a calculat din figurile 3 şi 4 ordinul de reacţie parţial, în raport cu ACL, care este 1.

Ordinul de reacţie total II, precum şi ordinele parţiale I în raport cu fiecare reactant, arată că este util să se lucreze la concentraţii cît mai mari din ambii reactanţi, pentru a se putea obţine viteze de reacţie cît mai mari.

S-a ales raportul optim de 1,1/1 NaOH/ACL, deoarece un raport molar mai mic determină scăderea vitezei de reacţie, iar o creştere a raportului molar peste valoare 1,1/1 aduce greutăţi la izolarea lizinei.

Energia de activare determinată din formula:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2{,}303\ R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

sau din panta dreptei,

$$\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

este = +14 ± 0,3 kcal/mol (fig. 5).

Pentru studiu s-a ales un reactor omogen staţionar cu funcţionare continuă, confecţionat din sticlă, prevăzut cu agitator, refrigerent la reflux şi două ştuţuri de alimentare pentru soluţiile apoase de NaOH şi α-amino-ε-caprolactamă (*C*, *D*).

Încălzirea reactorului se realizează folosind o baie de ulei termostatată. Reactorul se poate alimenta fie simultan cu soluţii apoase de NaOH, respectiv α-amino-ε-caprolactamă, prin intermediul pompelor plunger *A B* (varianta 1), fie cu o soluţie omogenă de α-amino-ε-caprolactamă în NaOH apos, prin

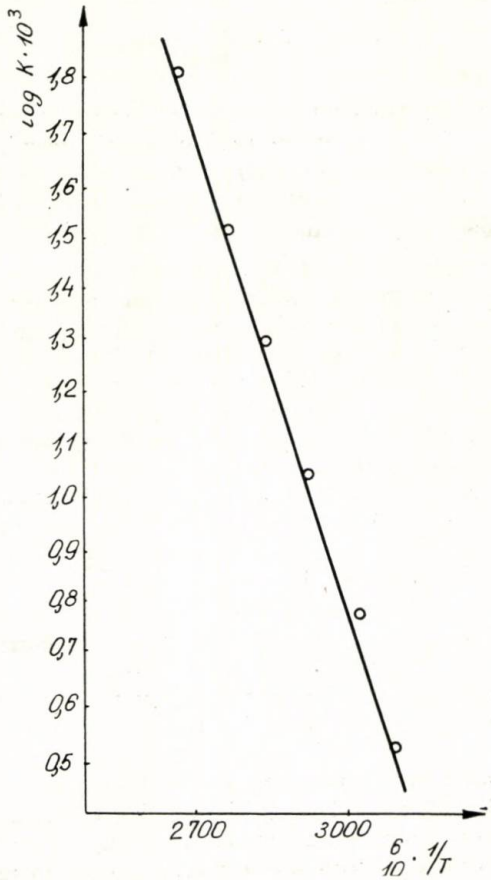


Fig. 5. Diagrama $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pentru calculul energiei de activare.

intermediul unei singure pompe (varianta 2). Masa de reacție părăsește continuu reactorul, deversînd prin preaplin, în vasul de diluare (2). Soluția hidrolizată, diluată, se trece la stocare (fig. 6).

Stabilirea parametrilor de funcționare a reactorului (concentrații, reactanți, temperatură, timp de reținere) s-a făcut pe baza datelor cinetice obținute.

Reacția de hidroliză fiind o reacție de ordin total II, pentru realizarea unei viteze de reacție cît mai mari este bine să se lucreze la concentrații maxime ale reactanților. Valorile concentrațiilor maxime sînt limitate de solubilitatea α-amino-ε-caprolactamei, respectiv a NaOH în apă, (în cazul variantei I) și de solubilitatea α-amino-ε-caprolactamei în soluții concentrate de NaOH (varianta II). Raportul molar optim NaOH/ACL = 1,1/1 stabilit anterior și valorile de solubilitate a reactanților duc la stabilirea unor concentrații optime de ACL și NaOH în masa de reacție.

Valoarea energiei de activare, determinată experimental, ca și diagrama $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (fig. 5) arată că pentru realizarea unei viteze de reacție mari, este bine să se lucreze la temperaturi ridicate. S-a ales temperatura de 100°C (temperatura maximă de lucru în soluție apoasă).

Calculul timpului de reținere mediu necesar unei conversii complete τ, și din acesta al debitelor optime de alimentare a reactorului, se realizează cu ajutorul formulei [10, 11]:

$$\tau = \frac{U \cdot C_{ACLo}}{\tau A}$$

în care:

U este conversia finală;
C_{ACLo} — concentrația α-amino-ε-caprolactamei la intrarea în reactor;
γ_A — viteza de reacție echivalentă; $= K_{II} \cdot C_{ACLF} \cdot C_{NaOHF}$;
K_{II} — constanta de viteză de ordinul II rezultată din determinările cinetice;
C_{ACLF} — concentrația α-amino-ε-caprolactamei la ieșirea din reactor;
C_{NaOHF} — concentrația NaOH la ieșirea din reactor.

Pentru a ajunge la o conversie de 98—99%, se calculează, utilizînd datele de concentrație și de constantă de viteză anterior menționate, un timp mediu de reținere de 200 min, necesar în cazul primei variante de lucru, și de 220 min, necesar în cazul celei de-a doua variante de lucru. Debitele corespunzătoare de alimentare sînt corelate cu valorile timpului de reținere necesar, prin relația

$$V = \frac{V_M}{\tau}$$

în care:

V este debitul volumetric;
V_M — volumul reactorului;
τ — timp de reținere mediu necesar.

Determinarea concretă a timpului de reținere necesar unei conversii complete pe reactorul în funcțiune, și deci a debitelor de alimentare, problemă finală a studiului, s-a rezolvat prin variația debitelor pompelor de alimentare AB, pornind de la valorile debitelor precalculate anterior.

Rezultatele acestor determinări experimentale sînt reprezentate în figura 7, în cazul ambelor variante de lucru.

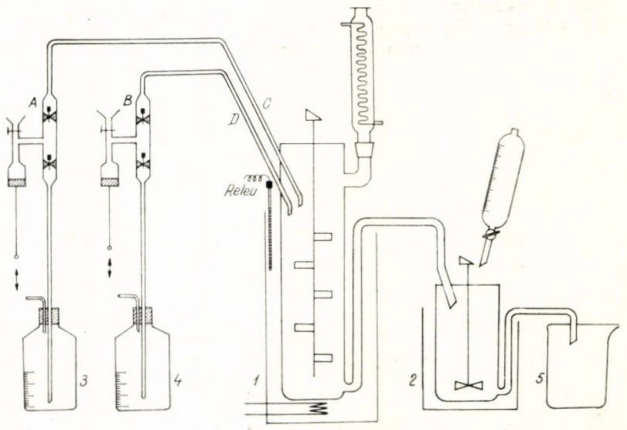


Fig. 6. Instalație continuă de laborator pentru studiul hidrolizei ACL

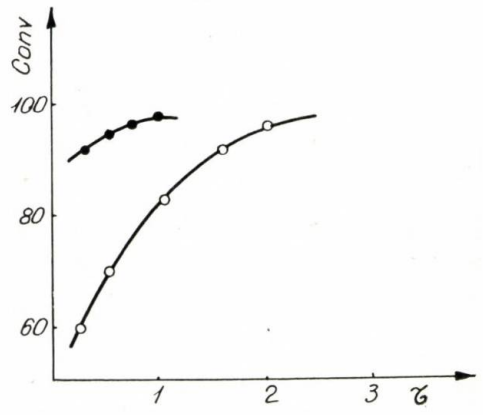


Fig. 7. Variația conversiei în funcție de timp, în reactorul continuu în funcțiune:
● — varianta I de lucru; o — varianta a II-a de lucru.

Din figură rezultă că valoarea timpului de reținere necesar unei conversii complete este de 45 min în cazul primei variante și de 2 ore, în cazul celei de-a doua variante de lucru.

Diferența dintre valorile timpului de reținere stabilit experimental și cel precalculat pe baza datelor cinetice se datorește, posibil, modificării cineticii în condițiile de lucru (concentrații foarte mari de ACL și NaOH) și hidrolizei parțiale a ACL în cursul alimentării, în cazul variantei a doua.

Din datele experimentale apare clar că, lucrînd cu alimentare separată și simultană a soluțiilor de ACL, respectiv NaOH-productivitatea instalației crește.

Urmărirea reacției de hidroliză s-a făcut prin cromatografie în strat subțire și prin dozare cantitativă a lizinei formate.

Din masa obținută de la reacția de hidroliză, constituită dintr-o soluție apoasă de lizinat de sodiu și soluție de NaOH în exces, lizina se izolează prin trecere pe schimbători de ioni [13]; s-a stabilit un procedeu simplu, utilizînd un cationit românesc—Vionit CS_2. Izolarea se poate realiza în flux continuu.

În continuare, lizina se trece în clorhidrat, cu un randament de 97%.

Concluzii

Studiul efectuat a dovedit că, în condițiile de concentrație studiate, reacția de hidroliză a α-amino-ε-caprolactamei este de ordinul II, ordin parțial I față de ACL și față de DL lizină.

Valorile determinate pentru constanta de viteză și energia de activare au stat la baza calculului reactorului utilizat.

S-a stabilit un procedeu continuu, nedescris în literatură, pentru hidroliza ACL la lizină și pentru izolarea DL lizinei din soluția rezultată la hidroliză.

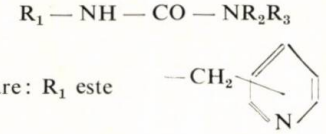
Bibliografie

1. Stamicarbon, N. V. Brevet olandez, 6715, 1969, p. 824.
2. Vinnick, M. I., Moiseeva, I. V. și Palaghina, L. V. În: Doklad. Acad. Nauk. S.S.S.R., nr. 138, 1961, p. 149.
3. Vinnick, M. I. și Moiseeva, I. V. În: Tetrahedron **19**, 1963, p. 1441–1454.
4. Gould, E. S. Mechanism and structure in organic chemistry — Holt, Rinechart und Winston, New York, 1959, p. 327.
5. Kane, J. J. În: Diss. Abs. **21**, nr. 10, 1961, p. 2894.
6. Muromova, R. S. În: J. Vses. Him. Obsc. im Mendeleev, nr. 1, 1965, p. 103.
7. Hyde, H. Brevet britanic, 927823, 1960.
8. Nelemans, J. E. și Stamicarbon, N. V. Brevet german, 1118795, 1960.
9. * * * Noțiuni de cinetică chimică — traducere — prelucrare din limba rusă — Ed. tehnică, București, 1963, p. 72.
10. Brotz, W. Gründniss der Chemischen Reactionstechnic, Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Berstr Darmstadt, 1958, p. 302.
11. Levenspiel, O. Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică, București, 1967, p. 113.
12. Rădulescu, N., Iacobescu-Cilianu, S. și Ionescu, M. Brevet R.S.R. nr. 51232, 1967.
13. Iacobescu-Cilianu, S., Rădulescu, N., și Ionescu, M. Brevet R.S.R. nr. 51231, 1967.

T. Gostea, Gabriela Nicoară, Aurelia Maza

PRODUŞI NOI, DERIVAŢI DE UREE

În lucrare sînt relatate încercările de sinteză întreprinse în scopul obţinerii unei serii de compuşi chimici, avînd structură de derivaţi de uree polisubstituiţi, cu formula generală (I):



în care: R_1 este

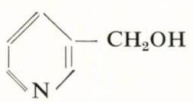
R_2, R_3 = H sau alchil.

Din considerente ce vor fi expuse în continuare această serie de compuşi a fost sintetizată în scopul îmbogăţirii gamei de produşi destinaţi uzului terapeutic.

În literatura de specialitate există date ample şi valoroase referitoare la compuşii cu acţiune vasomotoare, printre aceştia numărîndu-se o serie bogată de derivaţi ai acizilor piridin-carboxilici (şi, în special, ai acidului nicotinic): săruri, esteri, amide, precum şi alţi compuşi cu structură înrudită cu cea a acizilor piridincarboxilici: piridilcarbinolul şi derivaţii săi, piridilmetilamina şi derivaţii săi etc. [1, 2].

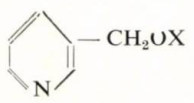
Din ansamblul acestor date rezultă că acţiunea vasomotoare nu este legată univoc de existenţa funcţiei carboxil, ci se manifestă şi la compuşii cu altă structură. Astfel, în cazul compuşilor cu acţiune lentă (cum sînt piridilcarbinolul şi derivaţii săi), existenţa acţiunii vasomotoare este dependentă de posibilitatea degradării biochimice pe cale oxidativă a structurii respective, astfel încît să ducă la apariţia funcţiei carboxil [3].

În special, reţin atenţia rezultatele cercetărilor întreprinse în legătură cu β-piridincarbinolul (II):



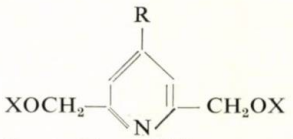
(II)

care este semnalat ca avînd acţiune vasodilatatoare, narcotică şi parasimpaticomimetică sau spasmolitică, într-un număr însemnat de publicaţii [4 — 14], împreună cu derivaţii săi (esteri alifatici şi aromatici carbamaţi):



în care: *X* este — CO·R;
— CO·NR_1R_2

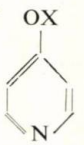
Aceeaşi acţiune este semnalată şi pentru α, α′-piridindicarbinol (III) şi derivaţii săi (dicarbamaţi, ditiocarbamaţi) [15, 16]:



(III)

în care R este H sau alchil;
X — CO·NR_1R_2;
— CS·NR_1R_2.

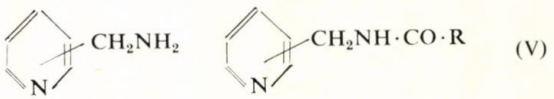
Cu efecte asemănătoare sînt menţionaţi în literatură şi derivaţii piridinolului (IV), în special carbamaţii săi [17, 18]:



(IV)

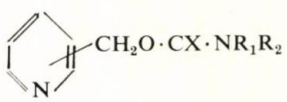
în care: X este H sau
— CO·NR_1R_2

Este demn de menţionat faptul că printre compuşii cu acţiune puternic hipotensivă şi spasmolitică, se numără şi piridilamidele, formate prin condensarea piridilmetilaminei (V — 1,2,3 respectiv α, β, γ), cu acizi organici (4):



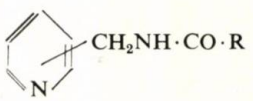
(V)

Din analiza datelor menţionate, apar ca fiind interesante structurile de carbamaţi şi tiocarbamaţi ai piridincarbinolului:



în care X: este O,S;
R_1R_2 — alchil

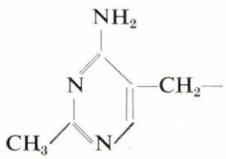
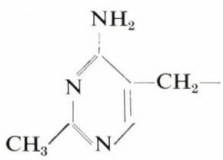
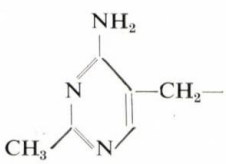
şi cea de amidă bazată pe piridilmetilamină:



în care R este rest alifatic
sau aromatic

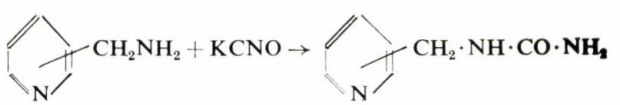
Comparația între elementele structurale ale acestor două grupe de compuși i-a condus pe autori la structura propusă, care se înrudește în mod evident cu ele.

Pentru seria de compuși sintetizați, având formula generală (I), au fost folosiți diverși substituenți R_1, R_2, R_3, după cum urmează:

Compus	R_1	R_2	R_3
VI — 1,2,3 (α, β, γ)		H—	H—
VII — 1, 2, 3		H—	CH_3—
VIII — 1, 2, 3		H—	C_2H_5—
IX		H—	H—
X		H—	CH_3—
XI		H—	C_2H_5—

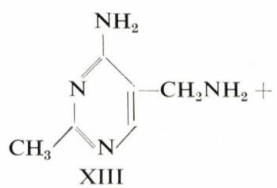
Calea de sinteză adoptată pentru:

a) obținerea compușilor (VI) constă în condensarea piridilmetilaminei (V) cu cianat de potasiu (XII), în prezența acidului clorhidric:

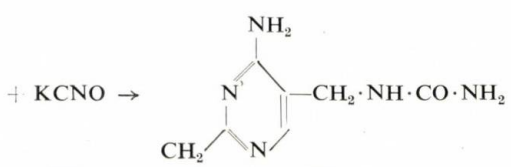


V XII VI

iar pentru obținerea compusului (IX), prin condensarea 2-metil-4-amino-5-aminometilpirimidinei (XIII) cu (XII):

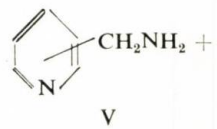


XIII



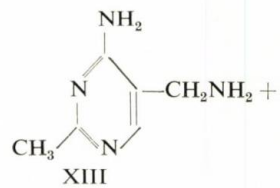
XII IX

b) obținerea compușilor (VII) constă în condensarea (V) cu izocianat de metil (XIV) și analog pentru obținerea (X):

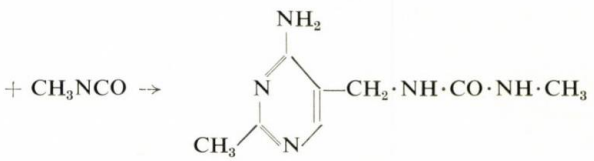


V

XIV VII

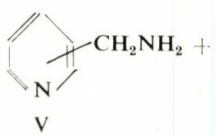


XIII

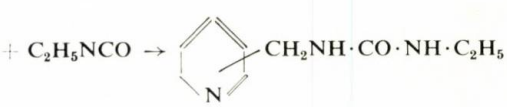


XIV X

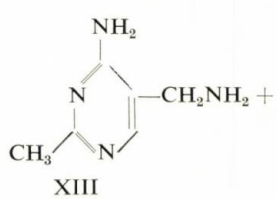
c) obținerea compușilor (VIII) constă în condensarea (V) cu izocianat de etil (XV) și analog pentru obținerea (XI):



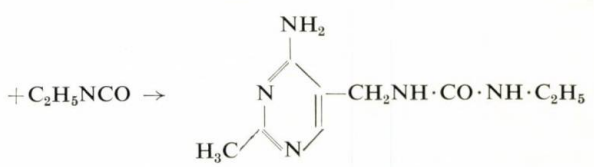
V



XV VIII



XIII



XV XI

Partea experimentală

N-(metilpiridin)-uree (VI)

Peste 2,16 g (0,02 moli) (V) se introduc sub agitare, 4,4 g (5,5 ml) EtOH abs. clorhidric, conținînd 23% HCl; peste precipitatul alb format, se adaugă, sub agitare, o soluție de 2,2 g (0,026 moli) (XII),

dizolvat în 25 ml apă. Amestecul se menține sub agitare, la temperatura camerei, timp de 30 min, apoi se filtrează clorura de potasiu formată, iar filtratul alcoolic se concentrează la sec. Reziduul se reia la cald cu circa 50 ml EtOh abs., și din soluția alcoolică cristalizează la rece (VI) alb, cristalin.

Compus	Randament, %	p.t., °C (Et OH abs.)	Clorhidrat	Picrat	Calculat C 55,65	N 27,82	O 10,58	H 5,95
					găsit			
VI-1	71,5	128–33	157–60	183–6	55,25	27,72	11,13	5,90
VI-2	70,2	177–81	139–45	172–3	55,60	27,80	10,72	5,91
VI-3	72,0	187–91	168–74	173–83	55,52	27,65	11,24	5,86

H-(metilpiridin)-N'-metiluree (VII)

Peste 5,4 g (0,05 moli) (V) dizolvată în 40 ml dioxan anhidru, se introduc în picături 2,85 g (0,05 moli) (XIV); reacția este însoțită de exotermie puternică. Prin răcire cristalizează (VII), alb, cristalin.

Compus	Randament, %	p.t., °C (dioxan)	Clorhidrat	Picrat	Calculat C 58,20	N 25,48	O 9,70	H 6,62
					găsit			
VII-1	76,4	100–2	195–8	270–3	58,01	25,40	9,90	6,60
VII-2	70,0	94–5		230–2	58,11	25,30	10,04	6,55
VII-3	76,8	125–8	145–7	183–5	58,25	25,42	9,83	6,50

N-(metilpiridin)-N-etiluree (VIII)

Peste 5,4 g (0,05 moli) (V), dizolvate în 40 ml benzen anhidru, se introduc, în picături, 3,55 g (0,05 moli) (XV) dizolvate în 20 ml benzen anhidru. Prin răcire precipită (VIII) alb, cristalin:

Compus	Randament, %	p.t., °C (benzen)	Clorhidrat	Picrat	Calculat C 60,35	N 23,45	O 8,94	H 7,26
					găsit			
VIII-1	78,5	94–103	117–8	171–4	60,12	23,30	9,36	7,22
VIII-2	76,0	72–6	124–32	178–81	60,28	23,33	9,19	7,20
VIII-3	80,2	89–95	142–4	170–6	60,19	23,28	9,34	7,19

N-(2-metil-4-amino-5-metilpiridin)-uree (IX)

Peste 6,9 g (0,05 moli) (XIII) dizolvate în 200 ml EtOh abs. se adaugă, prin picurare, 7 g (8,7 ml) EtOh abs. clorhidric, conținînd 23% HCl. Peste precipitatul alb format se introduc 4,1 g (0,05 moli) (XII) dizolvat în 25 ml apă. Amestecul se ține sub agitare 30 min, apoi se filtrează precipitatul alb, abundent format.

Filtratul alcoolic se concentrează la sec, iar reziduul se suspendă în 100 ml EtOH abs. fierbinte și se filtrează. Produsul rămas nedizolvat, reunit cu precipitatul alb anterior separat, se recristalizează din circa 200 ml apă. Se obțin 7,5 g (IX), randament 85%, produs alb, cristalin, cu p.t. = 249—50°C (H_2O):

	C	N	O	H
Calculat	46,40	38,69	8,85	6,05
Găsit	46,30	38,50	9,19	6,01

N-(2-metil-4-amino-5-metilpirimidin)-N'-metiluree (X)

Peste 6,9 g (0,05 moli) (XIII) dizolvată la cald în 75 ml dimetilformamidă, se adaugă, la temperatura camerei, 2,85 g (0,05 moli) (XIV). Soluția se concentrează la sec, iar reziduul se recristalizează din apă. Se obțin 8,2 g (X), randament 84,1%, produs alb, cristalin, p.t. = 197—199°C.

	C	N	O	H
Calculat	48,70	35,80	8,15	7,35
Găsit	48,50	35,85	8,35	7,30

N-(2-metil-4-amino-5-metilpirimidin)-N'-etiluree (XI)

Același mod de lucru ca și pentru obținerea (X) folosind pentru condensarea (XV), la un raport molar (XIII): (XV) = 1: 1. Din 6,9 g (XIII) se obțin 8,9 g (XI), randament 85,2%, produs alb, cristalin, cu p.t. = 188 — 192°C (H_2O):

	C	N	O	H
Calculat	51,68	33,47	7,66	7,19
Găsit	51,55	33,38	7,97	7,10

Concluzii

Compușii sintetizați, derivați de uree, care reprezintă începutul seriei cu formula generală (I), împreună cu omologii superiori care urmează să fie sintetizați sînt destinați testării farmacologice, pentru a se verifica astfel justețea ipotezei pe baza căreia s-a ales structura susceptibilă de a avea acțiune vasomotoare.

Bibliografie

1. Bean, W. B. și Spies, T. B. În: Am. Heart J., **27,** 1940, p. 62.
2. Trčka, V. și Vejdělek, Z. J. În: Pharmazie **11,** 1956, p. 242.
3. Checillard, L. și Giono, H. În: Actual pharm. **XII,** 1959. p. 129.
4. Fromherz, K. și Spiegelberg, H. În: Helv. Physiol. Pharmacol. Acta, **6,** 1948, p. 42.
5. Fromherz, K. În: Schweiz. Med. Woch schr. **79,** 1948, p. 521.
6. Frommel, E. și Beck, I. T. În: Helv. Physiol. Pharmacol. Acta **7,** 1949, p. 207.
7. Gross, F. și Merz, E. În: Schweiz. Med. Woch schr. **78,** 1948, p. 1151.
8. Hendrickx, J. În: Acta Clin. Belgica **5,** 1950, p. 309.
9. Gatzek, H. și Mechelke, K. În: Schweiz. Med. Woch schr., **77,** 1949, p. 526.
10. Gatzek, H. și Machelke, K. În: Schweiz. Med. Wochschr. **80,** 1950, p. 1341.
11. Gross, H. și Hackl, H. În: Wien. Klin. Wochschr., **67,** 1955, p. 10.
12. Furtado, D., Moutinho, H., Chichirro, V. și Ferreira, M. În: Schweiz. Arch. Neurol. Phychiatr, **44,** 1949, p. 83.
13. Thurnherr, A. și Heller, H. În: Schweiz. Med. Wochschr. **79,** 1949, p. 522.
14. Zickgraf, H. În: Z. Klin. Med. Dtsch. **148,** 1951, p. 25.
15. Shimamoto, T., Ishikawa, M., Ishikawa, H., Inoul, M. Brevet japonez 6354, 1967; cf. C.A. **67,** 90682, 1967.
16. Shimamoto, T., Ishikawa, M., Ishikawa, H., Inoul, M Brevet japonez 6353, 1967, cf. C.A. **67,** 90682, 1967.
17. Shimamoto, T., Numano, F. și Fujita, T. În: Am. Heart J. J., **71,** nr. 2, 1966, p. 216.
18. Shimamoto, T., Numano, F., Fujita, T., Ishioka, T. și Atsumi, T. În: Hypotensive Peptides. Proc. Inst. Symp. Florence — **1965,** p. 506; cf. C.A. **66,** 17969, 1967.

C. Cociaşu şi Al. Dumitrescu

Procedeul de obţinere a acetilenei şi etenei cu flacără imersată

Din anul 1963 au început să fie publicate date în legătură cu procedeul de obţinere a acetilenei şi etenei din ţiţei, reziduuri şi combustibili grei, printr-un procedeu cu flacără imersată [1—14], realizat de către Badische Anilin und Soda Fabrik. Procedeul reprezintă o variantă a metodelor de cracare autotermă cu oxigen a hidrocarburilor lichide utilizate pentru obţinerea acetilenei, a etenei, a propenei şi a gazului de sinteză.

Pe această cale pot fi cracate hidrocarburi, evaporabile, ca, de exemplu, benzină, dar metoda se pretează şi pentru folosirea unor produse greu vaporizabile ca ţiţeiurile. În acest procedeu se formează, în general, cantităti reduse de produse secundare lichide şi negru de fum, deoarece substanţele reziduale se recirculă continuu la arzător.

Gazificarea se realizează cu ajutorul unei flăcării alimentate cu oxigen, aflate sub nivelul fracţiunii grele lichide. Procedeul nu este nou şi a fost descris încă din anul 1927 [3], dar a fost perfecţionat recent şi aplicat industrial în momentul în care s-a rezolvat problema eliminării negrului de fum rezultat în timpul arderii.

În principiu, metoda constă în imersiunea flăcării, în ulei mineral şi alimentarea cu oxigen şi ţiţei, cu ajutorul a două ţevi, în spaţiul de reacţie. Amestecul combustibil se aprinde cu o amorsă electrică. Prin arderea parţială şi cracarea petrolului, se formează la suprafaţa limită cu flacăra acetilenă, etenă şi gazul de sinteză, la o temperatură de circa 1 500°C, şi care sînt răcite brusc (călesc) în mediul fracţiunii grele menţinute prin recirculare la 200—250°C. În acest mod se împiedică descompunerea acetilenei formate şi se evită ca surplusul de ţiţei să sufere reacţii de perete în spaţiul de reacţie sau să se formeze negru de fum (mărimea particulei 150 Å), prin arderea incompletă a hidrocarburilor din ţiţei.

Problema negrului de fum format, care are o mare putere de absorbţie pentru uleiul fin dispersat, a fost rezolvată [3, 5, 6], prin conducerea unei părţi din suspensia de ţiţei/negru de fum la arzător, unde se arde împreună cu ţiţeiul, înlăturîndu-se astfel operaţia costisitoare de separare prin centrifugare sau filtrare. Acest mod de lucru a permis să se menţină la un nivel constant cantitatea de negru de fum din fracţiunea grea, ceea ce a făcut ca procesul să aibă loc în mod continuu.

Conţinutul în negru de fum din uleiul de fund, în stare de lucru staţionară, este dependent de uleiul întrebuinţat şi independent de tipul materiei prime. Numai raportul CO: H_2 variază mai mult în funcţie de materia primă. Astfel, la folosirea de materii prime bogate în hidrogen, raportul acestuia creşte pe seama oxidului de carbon. În ceea ce priveşte, negrul de fum, acesta atinge o concentraţie staţionară, care este de 16% gr. dacă materia primă este o benzină uşoară şi de 32% gr. dacă este un ţiţei brut, fără a perturba funcţionarea arzătorului. Limita de concentraţie a negrului de fum în ulei este determinată de viscozitate. Astfel, în cazul ţiţeiului, se recomandă o limită de 12,4% carbon; pentru uleiul de buncăr C, care este un combustibil lichid de calitate inferioară, limita este de circa 25%. Dacă se foloseşte păcura, se elimină continuu din proces o cantitate mică de ţiţei recirculat încărcat cu negru de fum, pentru evitarea depăşirii limitei maxime de 38%, cînd se formează un lichid vîscos, ce nu poate curge în picături şi nu poate fi pompat. Uleiul cu un conţinut de 30% negru de fum se scoate din circuit şi se completează cu ulei proaspăt. Suspensia de negru de fum se poate utiliza drept combustibil la centrala termică.

Procentul de negru de fum se controlează continuu, prin măsurarea constantei dielectrice a suspensiei ţiţei/negru de fum.

Suspensia de negru de fum în ulei este un fluid nenewtonian, astfel că este necesară crearea unei curgeri turbulente la schimbul de căldură. Deoarece s-a atins o capacitate de schimb caloric de 1 000 kcal/m²h°C, s-a impus utilizarea unui schimbător de căldură de construcţie specială. Compoziţia gazului obţinut prin cracarea ţiţeiului cu flacără imersată este formal dependentă de materia primă folosită (tabela 1).

Prin această metodă se obţine un gaz de cracare cu un conţinut mare în hidrocarburi C_3—C_4 (tabela 2).

Tabela 1

COMPOZIȚIA GAZULUI DE SINTEZĂ OBȚINUT DIN DIVERSE MATERII PRIME.

Component	Motorina, % vol.	Țiței din Libia, % vol.	Țiței din R.F.a Germaniei, % vol.	Țiței din Kuweit, % vol.	Ulei de Buncăre, % vol.
CO_2	6,5	7,0	7,1	7,6	6,0
CO	39,8	41,2	43,9	43,6	44,1
H_2	30,2	29,3	27,0	25,5	28,0
CH_4	4,7	4,0	4,0	4,0	4,5
C_2H_2	7,3	7,0	6,0	6,0	6,5
C_2H_4	7,3	6,5	6,5	6,2	7,0
C_2H_6	0,4	0,5	0,5	0,4	0,3
$N_2 + O_2$	0,3	0,8	0,5	1,2	0,3
Hidrocarburi C_3—C_5 + compuși cu sulf	3,5	3,7	3,3	4,3	3,3

Tabela 2

CONȚINUTUL ÎN HIDROCARBURI AL UNUI GAZ DE CRACARE CU TREI ȘI MAI MULȚI ATOMI DE CARBON, OBȚINUT PRIN METODA FLACĂRII IMERSATE

Component	%, vol.	Component	%, Vol.
Propan	0,09	2-*Cis*-butenă	0,05
Propenă	1,20	1,3-Butadienă	0,50
Propină	0,40	1,2-Butadienă	0,06
Propadienă	0,30	Butenină	0,20
Butan	0,02	Butadiină	0,10
Izobutan	0,05	Hidrocarburi superioare + compuși cu sulf	0,28
1-Butenă	0,40		
2-*Trans*-butenă	0,05		

Elementele principale ale instalației de cracare (fig. 1)

Arzătorul este prevăzut cu un spațiu pentru amestecarea țițeiului cu oxigen și cu o duză care asigură arderea cu o flacără constantă foarte caldă. Flacăra este supravegheată cu o celulă fotoelectrică. La stingerea flăcării și în lipsa oxigenului, introducerea acestuia se închide automat și instalația se purjează cu azot.

Gazele circulă cu viteze mai mari de 1000 m/s, pentru a se evita întoarcerea flăcării. Datorită condițiilor speciale de curgere a gazelor prin duză cu o viteză supersonică, este posibilă realizarea procesului de cracare și la presiune (8—16 at), fără a scădea esențial conținutul în acetilenă. Practic se obțin, în volume, trei părți gaze cracate pentru o parte de oxigen. Conducerea procesului la presiune prezintă avantajul că este necesară numai comprimarea oxigenului, ceea ce duce la economii, pe cînd în procedeul fără presiune se impune ca, pentru separarea acetilenei, să fie comprimată întreaga cantitate de gaze cracate. Prin preîncălzirea oxigenului se asigură o flacără stabilă în tot timpul procesului.

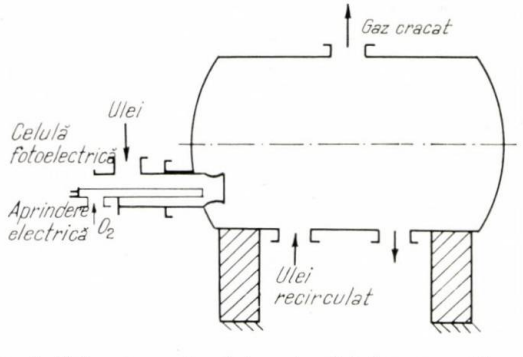


Fig. 1. Schema reactorului pentru fabricarea acetilenei și etenei.

Gazele de cracare sînt răcite brusc sub suprafața hidrocarburilor lichide, cu care ocazie peste 90% din căldura de ardere a hidrocarburilor lichide introduse se recuperează.

Arzătorul se alimentează cu o cantitate de suspensie de negru de fum și de țiței mai mare decît cea necesară teoretic pentru conversia hidrocarburilor. Excesul este necesar pentru răcirea bruscă a gazelor în zona de ardere, prin consumul de căldură datorit reacțiilor de cracare. Căldura degajată în cursul cracării se recuperează sub formă de abur de joasă presiune.

Prin conducerea procesului în circuit închis, respectiv prin trecerea fracțiunii grele de fund prin arzător, se menține constant conținutul de negru de fum pentru fiecare tip de materie primă.

Spălătorul mecanic pentru separarea totală a negrului de fum funcționează pe baza principiului pompleor de tipul celor folosite la transportul lichidelor [3]. Prin această metodă, separarea negrului de fum se realizează complet.

Cu excepția arzătorului, toate elementele instalației pot fi construite din oțel carbon.

Schema instalației de cracare (fig. 2)

Cracarea hidrocarburilor (țițeiului sau reziduu greu) are loc în arzătorul cu flacără imersată, care ocupă spațiul de jos al reactorului (fig. 2). Arzătorul este

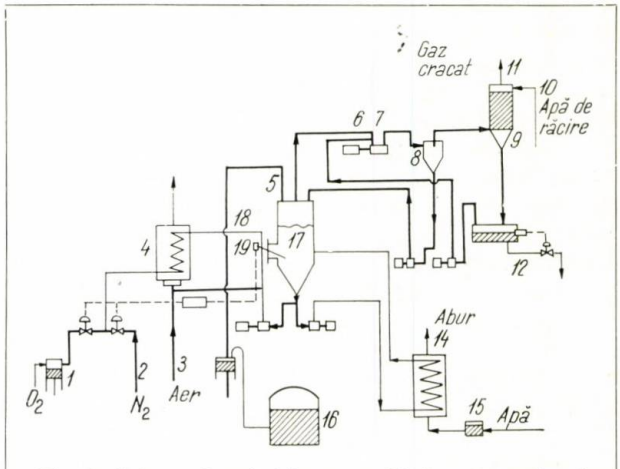


Fig. 2. Schema instalației pentru fabricarea acetilenei și etenei.

1 — compresor de oxigen; *2* — azot la presiune ridicată; *3* — aer; *4* — preîncălzitor; *5* — reactor; *6* — gaze cracate calde; *7* — scruber mecanic; *8* — ciclon; *9* — răcitor; *10* — apă de răcire; *11* — gaze cracate răcite; *12* — separator de apă; *13* — ulei recirculat; *14* — abur; *15* — apă de alimentare pentru cazan; *16* — rezervor de ulei; *17* — arzător; *18* — fotoamplificator; *19* — comutator de control pentru flacără.

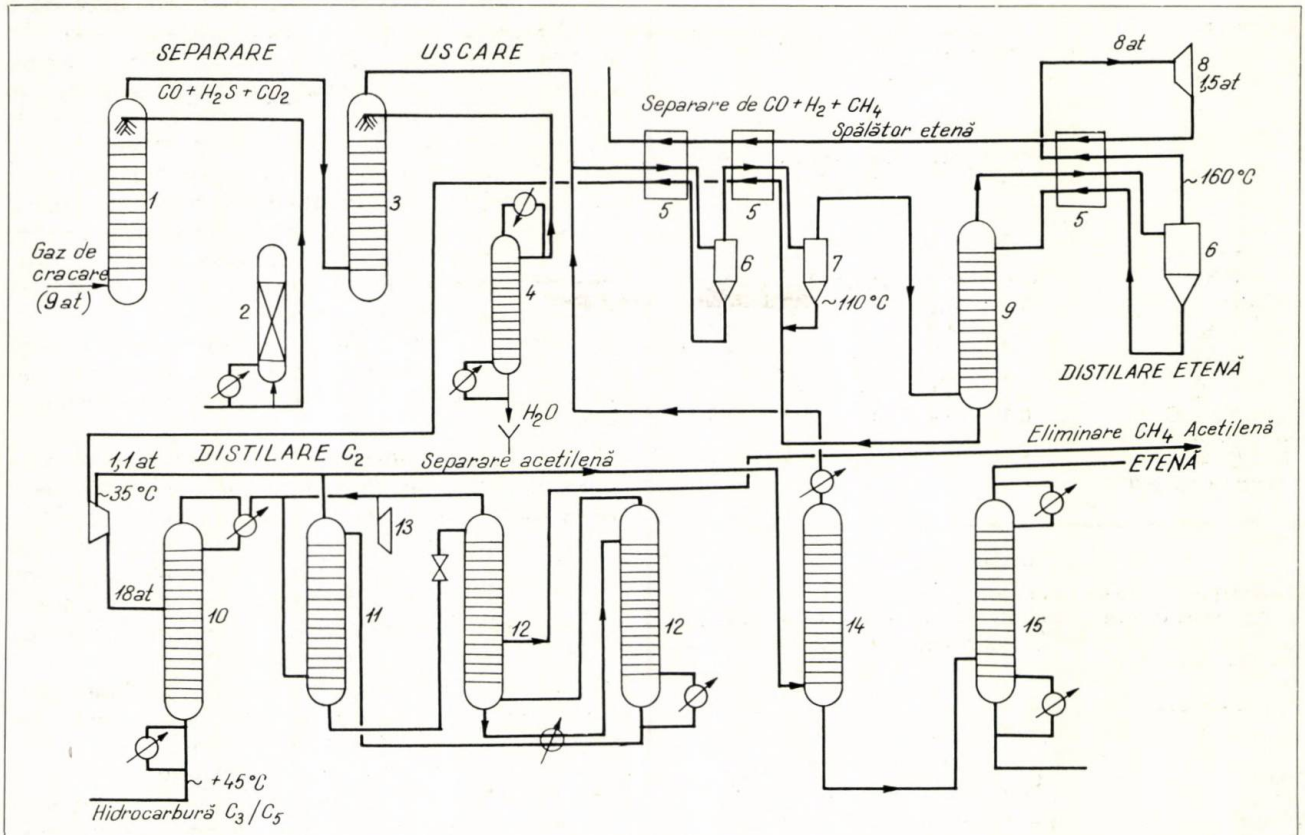


Fig. 3. Schema instalației de separare a produselor rezultate de la cracarea țițeiului cu flacără imersată.

1 — spălător alcalin; *2* — desorber; *3* — spălător metanol; *4* — coloană de separare apă/metanol; *5* — schimbător de căldură; *6* — separator; *7* — spălător etenă; *8* — turbină de destindere; *9* — compresor; *10* — coloană de separare C_2—C_3/C_5; *11* — spălător acetonă; *12* — desorber; *13* — compresor pentru gaze reziduale; *14* — stripare CH_4; *15* — coloană de separare etenă/etan.

imersat în tot timpul funcționării sub suprafața țițeiului. Oxigenul cu o puritate de 98%, provenit de la instalația de lichefiere a aerului, se introduce, prin intermediul unui ventil de reglare, într-un preîncălzitor, unde se încălzește, prin arderea fracțiunii grele de fund cu negru de fum, la 600°C. Țițeiul consumat este completat continuu cu materie primă proaspătă, astfel încît nivelul acestuia deasupra flacării să rămînă mereu constant.

Arderea și cracarea țițeiului au loc la marginea flăcării, care atinge temperatura de 1500°C, împiedicînd acetilena formată de a reacționa mai departe. Oxigenul cald și lichidul se află sub presiune, astfel încît acetilena este obținută în condiții similare. Împreună cu oxigenul se introduce și uleiul mineral. Arzătorul se aprinde și se formează o flacără care este alimentată cu oxigen preîncălzit, amestecîndu-se și cu fracțiunea grea de fund din reactor.

Cu ajutorul unei pompe, uleiul cu negru de fum este trecut printr-un schimbător de căldură, unde are loc răcirea bruscă a gazului de cracare la 200—250°C. Gazele rezultate se evacuează prin partea de jos a reactorului și trec printr-un răcitor cu ulei. Căldura se recuperează și se utilizează pentru generarea aburului. Gazele cracate rezultate din reacție, care sînt saturate la echilibru cu hidrocarburi cu punct de fierbere scăzut, conținînd încă o cantitate de negru de fum, ies prin partea de sus a reactorului la 200°C și 8—9 at, trecînd printr-un scruber mecanic, unde sînt spălate cu apă de urmele de negru de fum și cu benzină ușoară de urmele de ulei. Suspensia benzină/negru de fum se separă de gazul de cracare într-un ciclon. O parte din benzina ușoară se recirculă la reactor, iar cea antrenată în zona gazoasă este separată cu ajutorul unui răcitor, trimițîndu-se din nou la scruber.

Numai în cazul cînd gazele sînt complet lipsite de negru de fum se poate evita formarea unei emulsii la suprafața limită benzină/apă și se poate realiza o separare perfectă a fazelor cu ajutorul scruberului.

Gazele, care mai conțin încă benzină, sînt trecute printr-un răcitor cu pulverizare, unde se răcesc, în timp ce restul de benzină se condensează și se recirculă la scruber, iar excesul la reactor. Apa folosită pentru pulverizare trece într-un vas, unde se separă de benzina antrenată. După răcire, gazul cracat se trimite la instalația de separare.

Separarea acetilenei din gazele de cracare (fig. 3)

Gazele de cracare conțin, în medie, în volume circa 7% acetilenă și 6,5% etenă. În funcție de materia primă utilizată pentru cracare, aceste procente, după cum s-a arătat, variază foarte puțin [3, 9].

Tot în funcție de materiile prime, care pot conține cantități variabile de sulf, în gazele brute de cracare se găsesc hidrogen sulfurat, oxisulfură de carbon și sulfură de carbon.

În vederea purificării, gazele de cracare se supun unei spălări alcaline [3, 9], pentru îndepărtarea bioxi-

dului de carbon și a hidrogenului sulfurat. După această spălare se mai regăsesc în gaze circa 20 p.p.m. bioxid de carbon, care se îndepărtează cantitativ prin spălare cu hidroxid de sodiu, urmată de o uscare a gazului cu metanol.

Printr-o răcire înaintată a gazului la $-110...-120°C$ se condensează hidrocarburile C_2, hidrocarburile superioare și gazul sărac constituit din oxid de carbon, hidrogen și metan. Separarea acetilenei de fracțiunea $C_3—C_5$ are loc la $-126°C$. Prin destinderea gazului sărac se separă prin răcire hidrocarburile condensabile.

Fracțiunile C_2 și superioare se separă după diluare cu etenă, reglîndu-se un conținut de acetilenă mai mare de 20% la 18 at. Într-o coloană de fracționare se separă, la această presiune, o fracțiune C_2, ca produs de cap, și o fracțiune inferioară $C_3—C_5$.

Produsul de cap format din acetilenă, etenă, etan și cantități mici de gaze inerte se separă prin spălare cu acetonă în acetilenă și etenă/etan. Acetilena obținută are o puritate avansată. Amestecul etenă/etan de la spălarea cu acetonă se stripează într-o coloană, pentru îndepărtarea metanului și a gazelor interte, urmată de separarea prin distilare a etenei și etanului.

Gazul cracat conține o cantitate mai mare de hidrocarburi $C_3—C_5$ decît se obține prin alte procedee. Acestea pot fi prelucrate mai departe sau se returnează la instalația de cracare, pentru a fi arse.

Punerea în funcțiune și siguranța instalației

Înainte de pornirea instalației, se purjează arzătorul cu azot, pentru a se evita pătrunderea țițeiului în conducta de alimentare cu oxigen, iar reactorul se umple cu țiței. Se aprinde arzătorul electric și se comută simultan alimentarea de la azot la oxigen. La oprirea instalației se procedează invers, adică se trimite azot în sistem.

Funcționarea flăcării imersate se controlează cu un sistem de relee de blocare. Un dispozitiv de control special al arzătorului împiedică admisia accidentală a oxigenului. Arzătorul este prevăzut cu o celulă fotoelectrică, dispusă în conducta de oxigen, în prelungirea axei flacării, și care, în caz de emergență, acționează automat comutarea supapelor printr-un impuls.

Instalația nu intră în funcțiune pînă nu sînt îndeplinite circa 20 de condiții, iar în caz de întrerupere a alimentării se oprește automat și se izolează de unitatea de separare a gazului de cracare, iar presiunea se eliberează printr-o mufă.

Pentru a preîntîmpina o eventuală explozie în instalație, s-a întreprins un studiu amănunțit asupra descompunerii acetilenei la presiunile și temperaturile de lucru [9].

Considerații economice

Din datele publicate [9] se estimează, pentru o capacitate de 50 000—100 000 t/an acetilenă, un cost de investiție de 1 000 mărci vest-germane/t. În aceste calcule nu s-au inclus și instalațiile secundare, ca: obținerea oxigenului, energia, parcul de rezervoare etc. și terenul. În tabela 3 se prezintă consumul de materii prime pentru obținerea unei tone de acetilenă.

Gazele de cracare au o putere calorifică de 4 800 kcal/Nm³, de unde rezultă un randament termic de 90%. Aburul de joasă presiune se poate utiliza la instalația de separare a acetilenei.

Tabela 3

CONSUMUL DE MATERII PRIME PENTRU OBȚINEREA UNEI TONE DE ACETILENĂ PRIN CRACAREA ȚIȚEIULUI

Necesar de materii prime	
Țiței, t	7,45
Oxigen, Nm³	5200
Hidroxid de sodiu, t	0,038
Leșie, t	0,002
Metanol, t	0,003
Acetonă, t	0,007
Aer sub presiune, Nm³	250
Azot, Nm³	100
Necesar de energie	
Energie electrică, kWh	4060
Apă de alimentare, t	12,6
Apă de răcire, t	0,358
Credite	
Etilenă, t	0,132
Gaz sărac (Hn = 3100 kcal/Nm³)	10500
Abur (10 at), t	8

Obținerea acetilenei și a etenei prin acest procedeu oferă unele avantaje față de procesele convenționale, și amume [8]:

— utilizează materii prime care nu necesită un grad avansat de prelucrare, ca, de exemplu, țițeiul și, în anumite condiții, păcura:

— consumarea în proces a întregii cantități de negru de fum formate, evitîndu-se în acest mod problemele de separare și depozitare;

— recuperarea căldurii obținute în reactor sub formă de abur saturat de joasă presiune;.

—presiune de lucru scăzută (8 at) care favorizează separarea economică a gazului cracat ce tinde a se rezenifica;

— soluții constructive mai simple pentru instalație, deoarece materia de alimentare servește atît drept combustibil, cît și ca mediu de călire.

Randamentele ce se obțin prin procedeul cu flacără imersată sînt de același ordin ca și cele obținute prin vechile metode, care folosesc drept materie primă metan sau benzină ușoară.

Pînă în ultimul timp, acetilena, prin prețul său de cost mai ridicat față de etenă, se părea că ar fi pierdut terenul la obținerea, în special, a acetatului de vinil. Se pare că, în prezent, acest lucru nu mai este valabil [14]. Folosirea benzinei ca materie primă și desfacerea produselor secundare ar putea să ducă la o creștere a costului etenei. Deoarece economicitatea procedeelor de fabricare a acetatului de vinil din acetilenă și din etenă este destul de apropiată, producătorii nu sînt dispuși încă să se investească capitaluri în instalații ce folosesc etenă. Este posibil ca utilizînd etenă să se obțină o reducere a costului materiilor prime cu circa 20% față de acetilenă [14], dar nu trebuie să se uite faptul că produsele secundare obținute la fabricarea etenei reprezintă o

cantitate de două ori mai mare decît aceasta și nu se pot desface la valoarea lor chimică.

Un alt inconvenient, pentru utilizarea etenei, îl constituie faptul că surplusul de benzină începe să devină pecuniar în rafinăriile din Europa, și este de așteptat ca prețul acesteia să crească. Din aceste motive, producătorii se îndreaptă spre metode care folosind materii prime ieftine, permit obținerea concomitentă a acetilenei și etenei. În aceste condiții, se poate obține acetilenă la un preț mai accesibil, și care poate fi utilizată ca materie primă la fabricarea acetatului de vinil și chiar a clorurii de vinil. Un astfel de procedeu este și cel elaborat de BASF, pe baza căruia, Societa Italiana Serie Acetica Sintetica SISAS a construit în Italia o instalație industrială de 10 000 t/an [13], și este în construcție o unitate la Ludwigshafen (R. F. a Germaniei) de 30 000 t/an [15].

Bibliografie

1. * * * În: Chem. Eng, **8,** iul. 1963, p. 73.
2. * * * În: Chem. Eng. **14,** oct. 1963, p. 92.
3. Kröper, H. și Platz, R. În: Erdöl u Kohle, **16,** nr. 1–6, iun. 1963, p. 537.
4. Leprince, R. În: Revue de l'Institut Français du Pétrole 19, nr. 6, 1964, p. 740.
5. * * * În: Chem. Preocesses in Europe, noiemb. 1967, p. 99.
6. Miller, S. A.: În: Chem. & Process Eng. **49,** nr. 5, 1968, p. 101.
7. * * * În: Brit. Chem. Eng. **13,** nr. 6, 1968, p. 841.
8. Baur, K. G. În: Chem. Eng. **76,** nr. 3, 1969, p. 82.
9. Friz, H. În: Chem. Ing. Technik, **40,** nr. 20, 1968, p. 999.
10. Gladisch, G. În: Chem. Ing. Technik, **41,** nr. 4, 1969, p. 204.
11. Girelli, A. În: Note de curs – Scuola „E. Mattei" di Studi superiori sugli idrocarburi, Milano, 1969.
12. Reppe, W., Kutepow, N. V. și Magin, A. În: Angewandte Chem. **81,** nr. 19, 1970 p. 717.
13. * * * În: Informations Chimie, nr. **10,** 1960, p. 19.
14. Morisson, I. În: Oil Gas International, **9,** nr. 5, 1969, p. 104.
15. Morisson, J. În: Oil Gas J., **68,** nr. 47, noiemb. 1970, p. 49.

✧ ✧ ✧ SCURTE COMUNICĂRI ✧ ✧ ✧

K. Breckner. **Semnalizator de nivel pentru substanțe solide**

La depozitarea în rezervoare, buncăre, silozuri etc. a diferitelor substanțe solide sub formă de bulgări, granule și praf (minereu, cărbune, var, cereale, PVC granulat, ciment, cenușă etc.), se pune din ce în ce mai mult problema supravegherii nivelului, din motive de siguranță în exploatare și de automatizare a procesului de umplere-golire.

Pentru aceasta a fost concepută o gamă foarte variată de sisteme de măsurare mecanice, electromecanice, capacitive, cu radiații, acustice etc. Niciunul din sistemele enumerate nu au, însă, o aplicabilitate universală. Alegerea celui mai adecvat sistem pentru fiecare caz în parte se face în funcție de natura substanței solide al cărei nivel trebuie măsurat de umiditatea ei, de mărimea granulelor, de particularitățile constructive ale recipientului, de temperatura și presiunea de regim, de cheltuielile de întreținere, precum și de preț.

Deși, în ultimul timp, a fost perfecționată o serie de sisteme de semnalizare a nivelului foarte moderne (sisteme capacitive, cu radiații etc.), domeniul de aplicabilitate

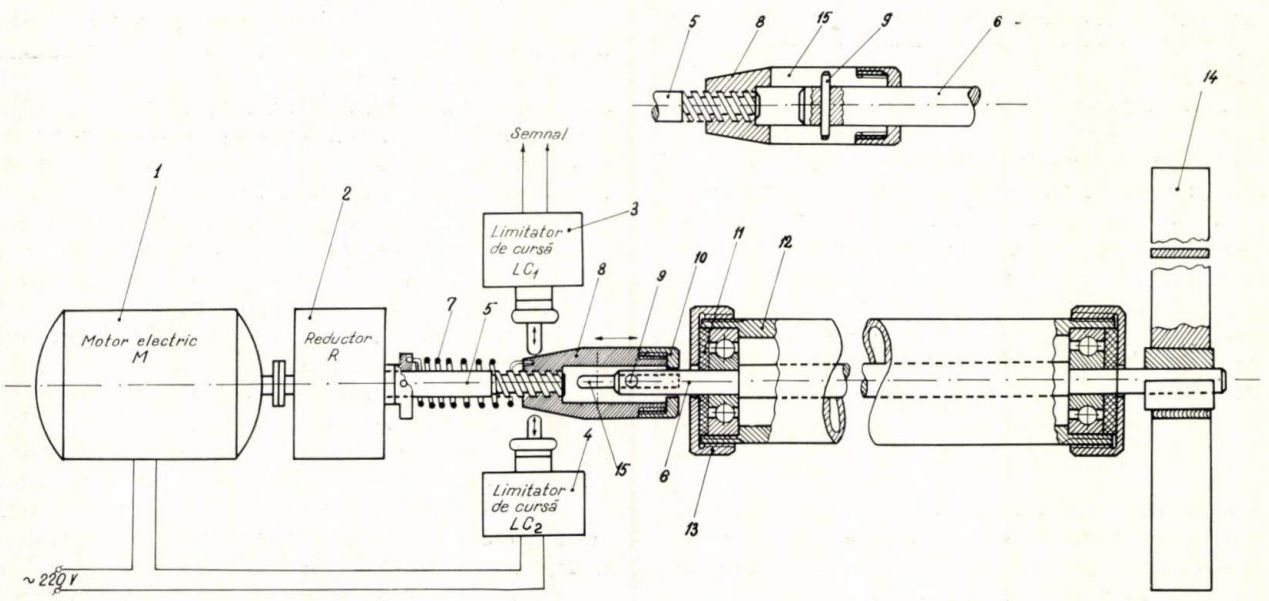


Fig. 1.

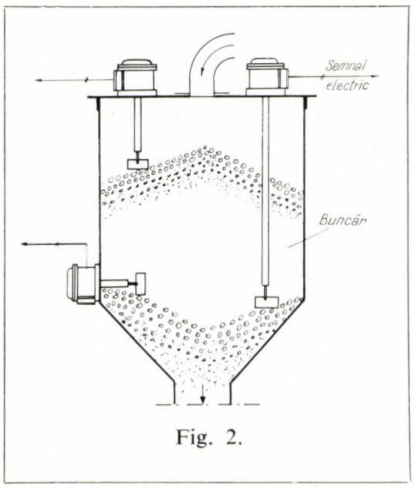


Fig. 2.

unei palete, folosind cuplul rezistent care ia naştere pentru acţionarea unor contacte electrice, aparatul realizat şi experimentat la un buncăr de pirită prezintă însă, o soluţie nouă, care merită să fie reţinută.

Semnalizatorul de nivel pentru substanţe solide conceput (fig. 1) cuprinde un motor electric *1*, cuplat cu un reductor *2*, care prin intermediul unui arbore primar *5* şi al unui arc de antrenare *7* montat pe el, pune un manşon *8* într-o mişcare de rotaţie.

Prin intermediul unui ştift de antrenare *9* montat pe un arbore secundar *6*, care se află la rîndul lui, într-o manta tubulară *12*, manşonul *8* antrenează o paletă *14*. În momentul în care mişcarea de rotaţie a paletei *14* este oprită de către substanţa solidă al cărui nivel trebuie sesizat, arborele primar *5*, obligă manşonul *8* să execute o mişcare de translaţie spre reductorul *2*, răsucind în acelaşi timp arcul *7*. Prin mişcarea de translaţie pe care o poate executa manşonul *8*, datorită unui canal *15* practicat în el, partea lui conică va închide pe rînd nişte limitatoare de cursă LC_1, respectiv LC_2, care declanşează un semnal, respectiv opresc motorul de antrenare *1*.

Pentru a nu compromite funcţionarea sistemului, limitatoarele sînt astfel reglate încît ordinea de intrare în funcţiune să fie cea indicată, adică mai întîi să fie declanşat semnalul şi pe urmă să fie oprit motorul.

La dispariţia cauzei care ţinea blocată paleta *14*, arcul *7*, fiind răsucit şi comprimat, obligă manşonul *8* să se deplaseze înapoi în poziţia de plecare, partea lui conică eliberînd limitatoarele LC_1, respectiv LC_2, acestea revin la starea iniţială, ducînd la dispariţia semnalului, respectiv la repornirea motorului.

Fenomenul descris se repetă ori de cîte ori apare, respectiv dispare cauza (nivelul de substanţă solidă) care opreşte paleta *14*.

Semnalizatorul de nivel pentru substanţe solide poate fi montat în una dintre variantele indicate în figura 2 şi pre-

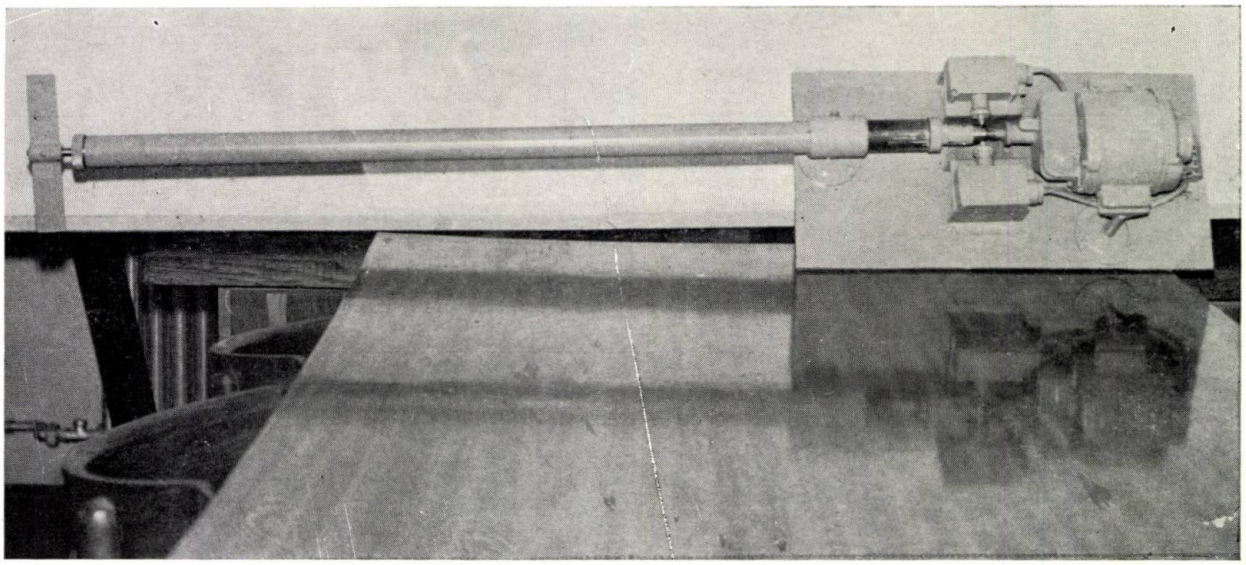


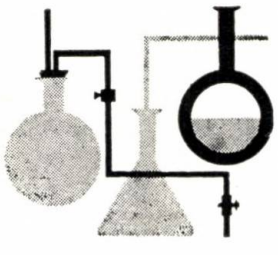
Fig. 3.

a sistemelor electromecanice nu s-a îngustat, datorită avantajelor pe care acestea le prezintă în unele aplicaţii. Atît semnalizatoarele electromecanice de nivel pentru substanţe solide fabricate în mod curent de diferitele firme de specialitate străine, cît şi semnalizatorul care va fi descris în cele ce urmează se bazează pe oprirea mişcării de rotaţie a

zintă următoarele avantaje: — posibilitatea realizării în ţară cu mijloace simple; — siguranţă mare în funcţionare; — adaptare uşoară la diferite instalaţii; — preţ redus.

Bibliografie

1. Müller, H. Möglichkeiten und Grenzen der Verfahren zur Bunkerstandsmessung. Glückauf, 7, noiembr. 1962, p. 1357–1369.



Ana Zaharia şi T. Ionescu

OBŢINEREA UNUI ÎNGRĂŞĂMÎNT COMPLEX N—P, PORNIND DE LA NH_3 ŞI P_4O_{10}

Deşi reacţia dintre NH_3 şi P_4O_{10} a fost examinată de mulţi cercetători (încă din 1857), concluziile sînt însă diferite. Unii autori [1] susţin că se formează acidul diamidofosforic $HPO_2(NH_2)_2$ şi sarea sa de amoniu, alţii presupun formarea acidului imidofosforic 2 $(HO)_2PN$ şi a sărurilor de amoniu ale acestuia [3] sau ale metafosfatului de amoniu [4, 5].

Cercetări mai recente, care au folosit amoniacul lipsit de apă demonstrează că amoniacul gazos nu reacţionează cu P_4O_{10} [6, 7]. Cu cît creşte, însă, conţinutul în apă al amoniacului, reacţia are loc. Acelaşi efect în declanşarea reacţiei îl are prezenţa sărurilor de amoniu. Ca produs al reacţiei se formează un amestec de compuşi N—P, al cărui component principal este sarea de triamoniu a acidului amidodifosforic.

Reacţia dintre P_4O_{10} şi NH_3 a fost condusă în condiţii diferite de temperatură şi presiune astfel:

a. P_4O_{10} vapori şi NH_3 gaz [1, 3, 5, 8—11]. Reactanţii au fost amestecaţi la temperaturi cuprinse între 250 şi 450°C, în rapoarte molare NH_3/P_2O_5 = 2,3—2,7/1 [1, 3]. S-au obţinut produse relativ higroscopice, cu conţinut ridicat în N şi P_2O_5 (20—23% N şi 74—76% P_2O_5).

Deoarece reacţia are loc în fază gazoasă, se obţine o dispersie foarte fină a produsului de reacţie de natura unui aerosol, care poate fi reţinut numai în filtre electrice.

Metodele analitice folosite (cromatografie pe hîrtie şi în strat subţire, precum şi cromatografia prin schimb ionic) au pus în evidenţă mai mulţi componenţi cu grade diferite de polimerizare, în care azotul este parţial legat sub forma amidică ($—NH_2$) şi parţial sub forma amoniacală ($—NH_4^+$).

După unii autori, produsul astfel obţinut se tratează cu vapori de apă şi se obţine metafosfatul de amoniu [2, 9, 10, 13] sau, după alţi autori, polifosfaţi de amoniu [4]. Această variantă este aplicabilă pentru obţinerea îngrăşămintelor concentrate, grefată pe o instalaţie clasică de obţinere a acidului fosforic pe cale termică.

b. P_4O_{10} solid şi NH_3 lichid [7, 12]. Cu amoniacul uscat, reacţia are loc în măsură neînsemnată, astfel încît la 25°C, timp de cîteva săptămîni, nu s-a putut detecta N în P_4O_{10}. La temperatura de +42°C, doar după 2 luni reacţia este terminată.

Prin adăugarea unor urme de apă sau de NH_4Cl reacţia are loc, formîndu-se compuşi în care P/N = 2,2/1, deci cu un conţinut de 73—74% P_2O_5 şi 20—22% N.

Conducerea reacţiei în acest caz presupune lucrul cu amoniac lichid, cu toate dificultăţile impuse de acesta.

c. Unii autori [14] propun folosirea P_4O_{10} solid în prezenţa unui lichid inert şi NH_3 gaz. Datele sînt, însă, sumare şi nu se face nici un fel de precizare asupra naturii produsului obţinut.

În această lucrare s-a insistat, mai ales, asupra acestei ultime variante.

S-a pornit de la ideia că reacţia, fiind posibilă, nu se desfăşoară totuşi, deoarece produşii de reacţie formaţi în primul moment acoperă particulele de P_4O_{10} cu o peliculă greu permeabilă, deci reacţia încetează, amoniacul neputînd difuza la stratul de P_4O_{10} [15].

La început reacţia a fost condusă între P_4O_{10} solid şi amoniac gaz, la diverse temperaturi. Rezultatele obţinute sînt date în figura 1. Se observă că chiar după un timp de contact de 4 ore schimbările P_4O_{10} sînt minime, conţinutul de P_4O_{10} acid rămînînd chiar la temperatura de 140°C, de 82%, iar conţinutul în azot neîntrecînd 8,2%. S-a detectat că întreaga

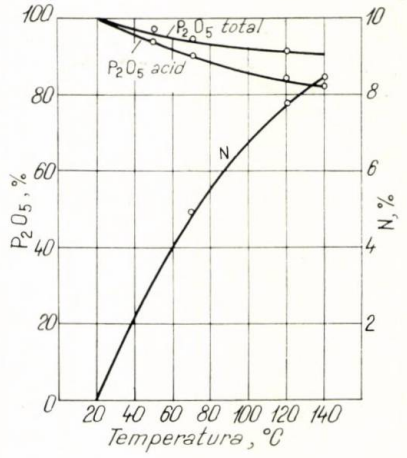


Fig. 1. Influenţa temperaturii asupra desfăşurării reacţiei între P_4O_{11} şi NH_3, la o presiune a NH_3 de o atmosferă.

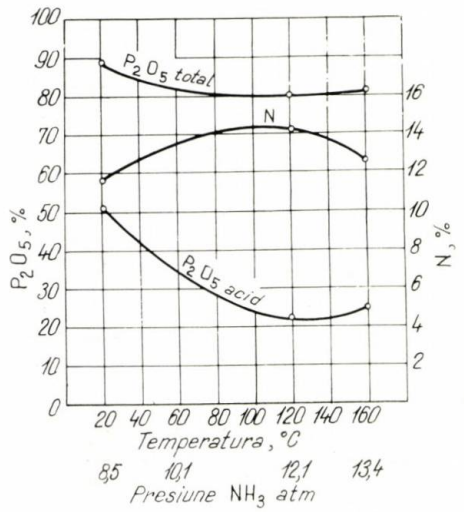


Fig. 2. Influența temperaturii asupra desfășurării reacției între P_4O_{10} și NH_3, la o presiune inițială a NH_3 de 8,5 at.

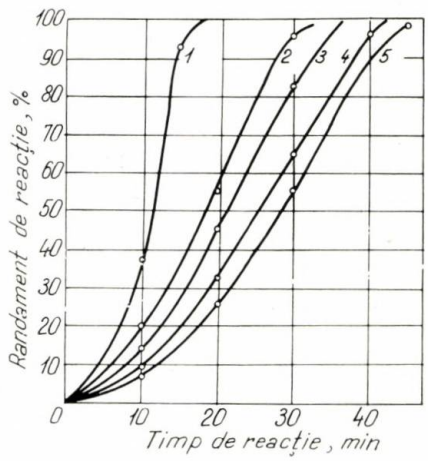


Fig. 3. Desfășurarea în timp a reacției $P_4O_{10} + NH_3$ în diverse lichide, reacția având loc în autoclavă, la o presiune inițială a NH_3 de 8,5 at:
1—CCl_4; *2*—$CHCl_3$; *3*—C_6H_6; *4*—$C_6H_5CH_3$; *5*—C_6H_5Cl.

cantitate de azot este legată sub forma amoniacală, deci, datorită conținutului de apă al amoniacului s-au format săruri de amoniu, în urma unui proces de hidroliză și neutralizare.

S-a lucrat apoi cu aceiași reactanți, dar în autoclavă, la presiunea inițială a amoniacului de 8,5 at. Lucrînd la aceleași temperaturi, reacția are loc mai sensibil, putîndu-se obține compuși cu 14,2% N și doar cu 22% P_2O_5 acid (fig. 2). Se poate considera că reacția nu a avut loc total, deoarece solidul, în urma reacției, s-a aglomerat ca o masă compactă, în care amoniacul, chiar la presiunea de lucru, nu a mai putut difuza.

Pornind de la aceste concluzii, s-a încercat menținerea P_4O_{10} în suspensie într-un lichid, pentru a se evita aglomerarea.

Criteriile de alegere a lichidului în care se face suspensia au fost următoarele:

— să nu reacționeze cu P_4O_{10} sau cu NH_3;

— să aibă o densitate apropiată de P_4O_{10}, încît aceasta să se mențină în suspensie;

— să aibă un punct de fierbere scăzut, pentru ca în final să poată fi ușor înlăturați din masa produsului de reacție;

Tabela 1

Lichidul folosit	Coeficient de difuziune a NH_3 în lichid, m^2/h	Densitate, g/cm^3	Punct de fierbere, °C
Tetraclorura de carbon	$2{,}52.10^{-5}$	1,595	76,5
Cloroform	$1{,}85.10^{-5}$	1,49	61,2
Benzen	$1{,}68.10^{-5}$	0,878	80,07
Toluen	$1{,}64.10^{-5}$	0,866	110,56
Clorbenzen	$1{,}33.10^{-5}$	1,107	132

— amoniacul să difuzeze bine în lichid.

S-au încercat substanțele din tabela 1.

S-a urmărit modul în care decurge reacția în timp, în diverși solvenți. Rezultatele sînt redate în figura 3.

Reacția decurge sensibil diferit ca viteză în diverși solvenți. Ordinea este cea a coeficienților de difuziune a amoniacului în aceste lichide, ceea ce demonstrează că determinantă de viteză este difuziunea amoniacului în lichid, și nu reacția chimică.

Produșii de reacție finali au compoziții relativ identice (21% N și 72—74% P_2O_5).

Evoluția compoziției amestecului solid în timp (pentru două lichide de suspendare) este dată în figura 4, de unde se vede că, pe măsura scăderii conținutului în P_2O_5 acid, crește conținutul în azot. Viteza de schimbare a compoziției diferă după mediul de reacție.

În ceea ce privește mecanismul reacției, poate fi acceptat mecanismul propus de Schenk și Schefler [7].

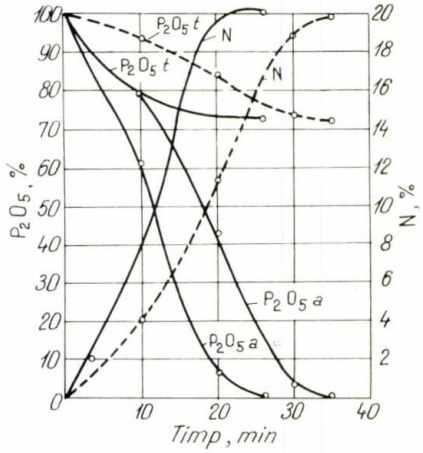
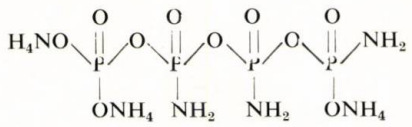


Fig. 4. Evoluția în timp a compoziției amestecului solid:
— în CCl_4; --- în $CHCl_3$.

Produsul de reacție analizat cromatografic arată existența unei mari părți cu molecula conținînd patru atomi de P, iar analiza chimică se apropie de cea a produselor de forma:



Concluzii

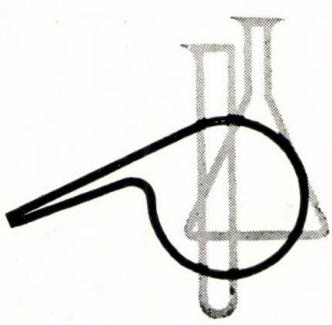
Reacția NH_3 cu P_4O_{10} poate fi condusă în condiții diferite de temperatură și presiune. După condițiile în care decurge reacția, se obțin produși cu caracteristici fizice și chimice diferite. Cînd reacția se desfășoară între NH_3 gaz sub presiune și P_4O_{10} suspendat într-un lichid care nu reacționează cu reactanții, se obțin compuși N—P stabili în atmosferă, solubili în apă, avînd reacție neutră sau slab bazică.

Concentrația acestor compuși variază în jurul a 21% N și 73% P_2O_5. Din conținutul de azot al substanței, aproximativ 50% reprezintă azot sub formă amidică, iar restul sub forma amoniacală.

Dintre lichidele în care s-a făcut suspensia de P_4O_{10}, cele mai bune rezultate le-a dat tetraclorura de carbon și cloroformul, atît în ceea ce privește viteza procesului, cît și posibilitatea de înlăturare a lichidului reținut de produsul de reacție.

Bibliografie

1. Otha, C. J. Patent S.U.A. 3131992, mai 1964.
2. Stinson, J. M. și Striplin, M. M. În: J. Agr. Food Chem. 4, nr. 3, 1956, p. 248.
3. * * * Brevet englez 729243 Cl 1 (2), oct. 1952.
4. Etsuro Kobayashi În: Kogyo Kagaku Zasshi **64**, p. 117, C. A 57, 1962, 3076 h.
5. Driskell, C. J. Patent S.U.A., 2713536 Cl 71—49, iul. 1955.
6. Schenk, P. W. și Scheffler, K. În: Angew. Chem. **77**, nr. 23, 1965, p. 1 089.
7. Schenk, P. W. și Scheffler, K. În: Z. anorg. allgem. Chem. 1967, p. 356.
8. Pratt, C. J. În: Brit. Chem. Eng. **14**, nr. 2, 1969, p. 185.
9. Kocetkov, V. N. Brevet U.R.S.S., 231566, Co5b, 1969.
10. Rice, O. Brevet S.U.A. 2561415 Cl 23—106, 1948.
11. Rice, O. Brevet S.U.A. 2689780 Cl 23—106, 1948.
12. Becke, M. și Sambeth, J. În: Z. anorg. allgem. Chem. **297**, p. 1958, 287.
13. Hignett, P. T. și Stinson, M. J. Brevet S.U.A. 2856279 Cl 71—35, 1958.
14. Hibbitts, H. C. Brevet S.U.A. 3226222 Cl 71—29, 1965.
15. Beil, W., Hoeppener, A. și Wolff, H. J. Brevet german 1161245 Cl 12i—25/12, 1964.



723

SCURTE COMUNICĂRI

P. Nicolau şi Emilia Vărzaru.

O nouă metodă de obţinere a oxizilor metalici micşti

Prin oxizi metalici micşti se înţeleg faze omogene, cu structură cristalină bine definită, în care valenţa ionilor metalici este determinată de condiţia de neutralitate chimică.

Prepararea oxizilor metalici micşti se face prin diverse metode: a) amestecarea oxizilor sau a carbonaţilor componenţi, urmată de tratamentul termic la temperatură înaltă; b) coprecipitarea hidroxizilor sau a oxalaţilor micşti insolubili, urmată de descompunerea acestora prin tratament termic; c) descompunerea termică a amestecului de săruri solubile de tip cloruri, azotaţi, sulfaţi. Aceste metode prezintă o serie de inconveniente. Astfel, pentru obţinerea unor compuşi prin metoda amestecurilor oxizilor sau carbonaţilor în fază solidă, aceasta necesită o omogenizare perfectă, o granulaţie foarte fină, precum şi un tratament termic de lungă durată, la o temperatură înaltă, pentru a se obţine o reacţie între faze. Metoda coprecipitării are dezavantajul că necesită o spălare îndelungată în cazul hidroxizilor, iar în cazul oxalaţilor micşti nu se pot coprecipita decît cei ai metalelor bivalente, care sînt insolubili, fiind necesară şi în acest caz o corecţie de solubilitate. În ceea ce priveşte metoda descompunerii amestecului de săruri solubile, inconvenientele provin din gradul lor de volatilitate ridicat fapt care se reflectă prin abateri de la stoichiometria produsului final.

Metoda prezentată de autori în această lucrare, şi anume: sincristalizarea soluţiilor de oxalaţi înlătură toate dezavantajele prezentate, substanţele cu care se lucrează sînt în soluţie, deci prezintă o omogenitate perfectă, nu este necesară nici o corecţie de solubilitate şi se pot prepara orice combinaţii de oxizi micşti, plecînd de la soluţiile oxalice ale elementelor mono-, bi- şi trivalente, a căror obţinere se cunoaşte din literatură. Pulberea oxidică obţinută după calcinare la 500°C are un aspect omogen, o granulaţie foarte fină (cristalite de circa 50 Å). Creşterea cristalelor se poate realiza prin calcinarea lor la temperaturi mai mari (800—1 200°C).

Pentru obţinerea oxizilor micşti ai metalelor bi- sau trivalente se porneşte de la sincristalizarea soluţiilor oxalice, ajungîndu-se la un complex de tipul $A_3[M^{III}(C_2O_4)_3]$, în care A reprezintă ion monovalent, ca: Li, NH_4, H etc., iar M — ion trivalent, ca: Fe, Al, Cr etc. [1, 2]. Prin diverse substituţii asupra lui A sau M se obţin complecşi micşti de tipul:

$$(NH_4)_{3-x}A_x[M(C_2O_4)_3]\ 0 < x < 3 \quad (1)$$

$$(NH_4)_3[M'_y M''_z (C_2O_4)_3] \quad 0 < y < 1;\ 0 < z < 1. \quad (2)$$

$$H_4Mg[M(C_2O_4)_3]_2 \quad (3)$$

$$H_4Mg[M'_y M''_z (C_2O_4)_3]_2\ 0 < y < 1;\ 0 < z < 1. \quad (4)$$

Supunînd pirolizei la 500°C complecşii oxalici de tipul celor din formulele (1), (2), (3) şi (4), s-au obţinut oxizi micşti foarte fini granulaţi. Prin sinterizarea lor la temperatură de 900—1300°C, se măreşte suprafaţa cristalelor pînă la dimensiunile dorite.

Pentru ilustrarea eficacităţii metodei sincristalizării, se vor da exemple de oxizi micşti preparaţi de autori.

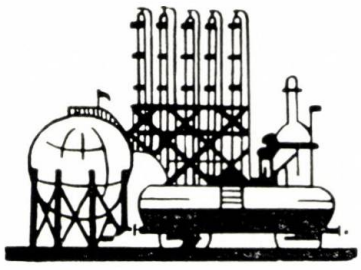
Prepararea feritului-aluminat de Sr

Pentru obţinerea compuşilor din seria $SrO \cdot (6-x)\ Fe_2O_3 \cdot xAl_2O_3$ se pleacă de la sincristalizarea soluţiilor de oxalat de Al şi oxalat feric, în care se dizolvă CO_3Sr se evaporă pînă la uscare, se descompune apoi complexul oxalic obţinut, iar tratamentul termic se efectuează ulterior la temperatura dorită. În acelaşi mod s-au preparat compuşi cu Cr, Ni, Cu, Zn, Mn, Mg, Co, Li, Al etc. Prin metoda sincristalizării s-a mai preparat şi spinelul ZnV_2O_4 şi MgV_2O_4, precum şi Al_2O_3 impurificat cu Fe^{57} pentru Mössbauer. De asemenea, prin sincristalizare s-au preparat şi diverse compoziţii de ferite de Ba şi Sr.

Concluzii

Metoda sincristalizării prezentată în lucrarea de faţă permite prepararea multor compuşi oxidici micşti, care se obţin dificil prin metodele clasice cunoscute. Este o metodă de laborator uşoară, care se poate aplica cu succes în laboratoarele institutelor de cercetări ştiinţifice.

1. Paris, J. şi Paris, R.: Extras din Bull. Soc. Chim. Franc. 1965, p. 1 138.
2. Paris, J., Marlin, J. C. şi Paris, R. Brevet francez 83723 C. O. 1 — d 24.08, 1964, Bull. Off. Prop. Ind. nr. 40, 1964.



D. Marcus şi D. Săndulescu

STUDIUL TERMOANALITIC AL HEXACLOROPLATINATULUI DE AMONIU ŞI ACIDULUI HEXACLOROPLATINIC

Separarea platinei din soluţii apoase se realizează aproape exclusiv prin metoda precipitării ca hexacloroplatinat de amoniu $(NH_4)_2[PtCl_6]$ (I), [5]. Calcinarea cristalelor (I) duce la metal, proprietate aplicată în mod curent nu numai în scop analitic, dar şi în scop tehnologic, pentru afînarea platinei; cu toată importanţa acestui procedeu, numărul de studii referitoare la caracteristicile termoanalitice este relativ mic, iar datele cunoscute sînt discutabile [5].

Astfel, se indică modul de lucru optim: calcinarea la 350°C pînă la apariţia NH_4Cl, urmată de calcinarea la 750°C, timp de 30 min [5]. În unele cazuri, condiţiile de lucru nu sînt indicate, subliniindu-se totuşi importanţa lor, prin recomandarea unei calcinări atente [1, 3].

Datele termogravimetrice cunoscute [2] arată că la 350°C apare clorura de platină (II), în urma unei descompuneri rapide la peste 276°C, cu obţinerea de metal la 405°C.

Indicaţiile tehnologice sînt, în general, diferite sau incomplete [7, 12]: astfel, se recomandă două trepte de calcinare controlate la 600°C, respectiv 1 200°C [9], sau o calcinare lentă la 1000°C [11].

În cadrul unor studii de separare a platinei de înaltă puritate, s-au aplicat metodele termoanalitice: termogravimetria (TG) şi analiza termodiferenţială (ATD), pentru a se stabili natura reacţiilor în trepte de descompunere a combinaţiei (I) [6].

Curbele termoanalitice indicate în figura 1 permit o interpretare mai completă a procesului de descompunere. Curba TG este analogă cu cea indicată de Duval [2], dar datele de literatură, indicate în paranteză, nu coincid cu valorile obţinute de autori; astfel, descompunerea începe la 158°C (181°C) şi se termină către 375°C (405°C), cu palierul metalului, domeniul de existenţă al oxidului corespunzînd la 640—720°C (540—742°C). Se observă, deci, deplasarea curbei TG indicate de Duval către valori mai mari ale temperaturii, deplasare explicată, probabil, printr-o viteză mai mare de încălzire. Valoarea pierderii de masă (56, 25%) corespunde calculului (56,03%), dar termograma TG nu permite observarea unor procese intermediare care, desigur, trebuie să corespundă la viteze mari pentru un interval îngust de temperaturi. Oxidarea are o importanţă minoră, procesul desfăşurîndu-se limitat, numai pe suprafaţa particulelor metalice.

Curba ATD a combinaţiei (I) stabilită în cadrul acestor studii arată existenţa a două minime: la 220 şi 270°C, corespunzătoare, probabil, pierderii în două trepte succesive a NH_4Cl; aceste procese endoterme sînt urmate de un alt proces endoterm important la 360°C, corespunzător pierderii atomilor de clor. Pierderea atomilor de clor, probabil, prezintă etape distincte, după cum indică punctul de inflexiune de la 345°C.

Aceste date referitoare la descompunerea combinaţiei (I) pot fi corelate cu indicaţiile obţinute la reacţia inversă de clorurare a platinei [4]. Domeniul de existenţă a oxidului se verifică şi pe curba ATD.

În cursul determinărilor indicate [6] a fost cercetată reacţia de descompunere a acidului hexacloroplatinic $H_2[PtCl_6]$ (II) pentru care datele sînt incomplete [8].

Curba TG din figura 2 linia continuă prezintă un palier pînă la 70°C, iar pe curba de pierdere de masă apar punctele de inflexiune de la 235 şi 315°C. Primul palier evident apare la 370°C, iar la 555°C apare ultimul, corespunzător metalului. Datorită suprapunerii reacţiilor consecutive de descompunere, valorile celor trei trepte de descompunere sînt, respectiv, 15,25, 9,65 şi 10,5%, valori care nu corespund calculului stoichiometric (8,9; 8, 9 şi 17,3%). Pierderea totală se ridică la 52,70%, faţă de valoarea calculată de 52,40%;

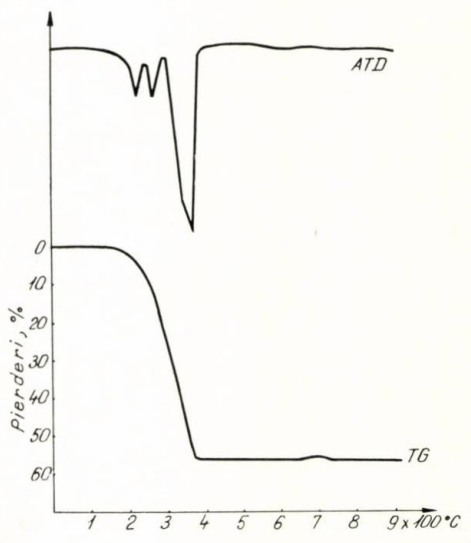


Fig. 1. Curbele termoanalizei cloroplatinatului de amoniu.

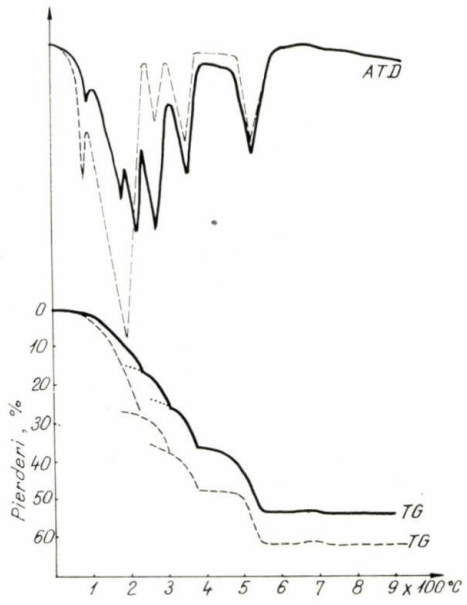


Fig. 2. Curbele termoanalizei acidului cloroplatinic. — $H_2/PtCl_6/$; ····· $H_2/PtCl_6/\cdot 5H_2O$.

pierderea dintre cele două paliere (17,3%) corespunde la eliminarea a doi atomi de clor și, deci, palierul intermediar corespunde la $PtCl_2$, pe cînd inflexiunile inițiale corespund, probabil, la pierderile a două molecule de HCl și Cl_2. Figura 2 arată că eliminarea HCl și clorului are loc la temperaturi mai mici decît temperaturile punctelor de inflexiune (schematizat prin linia punctată). Se remarcă, de asemenea, formarea oxidului într-un domeniu de temperatură identic cu cel indicat la descompunerea (I).

Curba ATD din figura 2 linia continuă indică un vîrf endoterm mic la 80°C, probabil, corespunzător unui proces de topire superficială, și un vîrf endoterm la 180°C, probabil corespunzător descompunerii unei mici cantități de $H_2[Pt(OH)Cl_5]H_2O$, cu eliminare de apă și acid clorhidric. Descompunerea acidului (II) este caracterizată prin vîrfurile endoterme importante la 220 (*a*), 270 (*b*), 360 (*c*) și 540°C (*d*) corespunzătoare pierderii treptate de acid clorhidric (*a*, *b*) și de clor (*c*, *d*).

Din comparația între termogramele (TG și ATD) din figurile 1 și 2 rezultă mecanismele analoge de descompunere în trepte ale combinațiilor (I) și (II), cu remarca stabilității ridicate a combinației (II).

În figura 2 sînt indicate prin linii întrerupte și rezultatele obținute în studiul termoanalitic al cristalelor de hidrat $H_2[PtCl_6].6H_2O$, care corespunde totalului de pierderi 62,55%, respectiv în treptele 29,75; 8,9; 10,2, și 13,7%. Vîrfurile ATD endoterme indică pierderile treptate corespunzătoare de apă, acid clorhidric și clor. Primul vîrf de la 80°C corespunde descompunerii hidratului:

$$H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O \rightarrow H_2[Pt(OH)Cl_5] + 5\ H_2O + HCl$$

confirmînd mecanismul indicat pentru reacția de descompunere a combinației (II) și indicînd influența apei în această reacție, care se modifică pînă la 250°C, dar care decurge identic în ambele cazuri la temperaturi superioare.

Rezultatele obținute au permis stabilirea unui regim optim de descompunere între 200 și 400°C a combinației (I), cu o creștere treptată din 50 în 50°C la anumite intervale de timp obținîndu-se randamente bune în platină de înaltă puritate [6]. Numai în cazul prezenței unor impurități volatile, la temperaturi mai mari de 400°C, apare necesitatea calcinării la temperaturi superioare, pentru eliminarea acestora.

Partea experimentală

Instrumentație: Derivatograf MOM Budapest.

Condiții de lucru: domeniul de temperatură: 20 — 1000°C; viteza de încălzire: 3°/min; cantitate de probă: 1 g; substanța de comparație: alumină.

Probe studiate:

1. Acid cloroplatinic hidrat p.a. produs BDH, avînd următoarele conținuturi de impurități (g element/100 g Pt) determinate prin analiză spectrală [10]: Cu — 0,025; Fe — 0,016; Pb — 0,001; Mg — 0,005; Al — 0,002.

2. Acid hexacloroplatinic obținut în pilot, din concentrate platinice cu 40% Pt tratate cu HCl + H_2O_2, uscat prin deshidratare în vid, pentru a se elimina influența apei în reacțiile de descompunere [6], avînd următoarele conținuturi de impurități (g element/100 g Pt) determinate prin analiză spectrala [10]: Cu — 0,005; Fe — 0,0094; Pb — 0,004; Mg — 0,010; Al — 0,0082.

3. Hexacloroplatinat de amoniu obținut din acidul hexacloroplatinic din pilot neutralizat cu amoniac p.a. pînă la $pH = 1,5$, spălat cu alcool și uscat [6], avînd următoarele conținuturi de impurități (g element/100 g Pt), determinate prin analiză spectrală [10]; Cu — 0,0006; Fe — 0,002; Pb — nedozabil; Mg — 0,0025; Al — 0,0025.

Concluzii

Lucrarea prezintă studiul termoanalitic (TG și ATD) al combinațiilor $(NH_4)_2[PtCl_6]$ și $H_2[PtCl_6]$, în scopul stabilirii regimului de descompunere controlată, pentru obținerea randamentelor ridicate de platina de înaltă puritate.

Bibliografie

1. Beamish, F. The Analytical Chemistry of Noble Metals, Oxford, Pergamon, 1966, p. 189.
2. Duval, C. Inorganic Thermogravimetric Analysis, Amsterdam, Elsevier Publ. Comp., 1953, p. 29.
3. Ghinsburg, S. Rukovodstvo po himiceskomu analizu platinovih metallov i zolota, Moskva, Nauka, 1965, p. 76.
4. Ivașențev, I. și Timonova, R. În: J. Him. Obșcest, **12**, 1967, p. 109.
5. Kolthoff, I. și Elving, J. Treatise of Analytical Chemistry II, **8**, New York, Intersc. Publ., 1963, p. 455, 505.
6. Marcus, D. Teză doctorat, Inst. politehnic — Iași, 1971.
7. Papademetriou, T. și Grasso, J. În: Engelhard Ind. Tech. Bull, **10**, nr. 4, 1970, p. 121.
8. Pascal, P. Nouveau Traité de Chimie Minérale, Paris, Masson, **19**, 1958, p. 708.
9. Plaksin, I. Metallurghia blagorodnih metallov, Moskva, Metalurghizdat, 1958, p. 349.
10. Pinta, M. Recherche et dosage des éléments traces, Paris, Ed. Dunod, 1962, p. 384.
11. * * * The Mond Platinum Metals Refinery, Publication 1978, The Mond Nickel Company, Ltd., London.
12. * * * În: Chemical Age, **97**, 1967, p. 2 479.

C. Strătulă

Metodă de calcul a curbei de variație a difuzivității mutuale cu concentrația, în amestecul binar lichid neideal

Coeficientul de difuziune sau difuzivitatea reprezintă o mărime deosebit de importantă în tratarea generală a transferului de masă. Toate operațiile de transfer de masă, ca: fracționarea, absorbția și extracția lichid — lichid, implică un schimb de substanță între fazele ce vin în contact, schimb care depinde atît de difuziune în aceste faze, cît și de difuziunea dintre ele. De aceea, majoritatea relațiilor de calcul referitoare la aceste operații (calculul coeficienților individuali sau globali de transfer de masă, calculul unității de transfer etc.) conțin coeficientul de difuziune, fie direct, fie prin intermediul numărului Schmidt.

Determinarea experimentală a acestui coeficient este dificilă, deoarece necesită o aparatură pretențioasă, o metodă precisă de analiză, precum și un timp îndelungat. De aceea, cunoașterea unor relații simple și exacte prezintă un interes practic deosebit.

Pentru calculul coeficientului de difuziune în soluții diluate sau în soluții de diluție infinită, literatura recomandă diverse metode și relații teoretice și empirice, cele mai cunoscute fiind: relația lui Stokes-Einstein [6], relația lui Eyring [7], metoda grafică a lui Wilke [23], relația lui Scheibel [20], relația lui Wilke și Chang [24], relația Othmer și Thakar [16] etc.

Spre deosebire de amestecul binar gazos, unde concentrația amestecului nu influențează practic valoarea coeficientului de difuziune, în amestecul binar lichid influența ei este foarte puternică.

Această influență variază mult cu natura amestecului, mai precis cu faptul dacă acest amestec se comportă ideal sau neideal.

Pentru amestecuri binare ideale (amestecuri ce ascultă de legea lui Raoult), Powell și colaboratorii săi [17] au arătat că produsul $D\mu$ variază liniar cu concentrația molară a amestecului:

$$(D\mu/T)_A = [(D\mu/T)_{B0} - (D\mu/T)_{A0}]\, X_A + (D\mu/T)_{A0} \qquad (1)$$

în care:

μ reprezintă viscozitatea soluției, cP;
D — coeficientul de difuziune cm^2/s;
X_A — fracția molară a componentului A în amestec; termenul $(D\mu/T)_A$ se referă la difuziunea componentului A în componentul B, la concentrația X_A, iar termenii $(D\mu/T)_{A0}$ și $(D\mu/T)_{B0}$ la difuziunea componentului A în soluția diluată de A în B, respectiv la difuziunea componentului B în soluție diluată de B în A.

Studiul făcut de Caldwell și Babb [4] asupra dependenței coeficientului de difuziune de concentrație în trei sisteme binare termodinamic ideale a arătat că și difuzivitatea variază liniar cu concentrația molară, astfel:

$$D = D_B^0 \cdot X_A + D_A^0 \cdot X_B \qquad (2)$$

unde:

D reprezintă difuziunea într-o soluție de concentrație X_A;
D_B^0 și D_A^0 — difuziunea componentului B într-o soluție de diluție infinită de B în A, respectiv difuziunea componentului A într-o soluție de diluție infinită de A în B.

După Irani și Adamson [10] variația coeficientului mutual de difuziune cu concentrația în amestecul binar ideal poate fi exprimată și în funcție de coeficienții individuali de autodifuziune ai celor doi componenți, cea mai practică relație în acest sens fiind relația lui Darken [5]:

$$D = D_B^* X_A + D_A^* X_B \qquad (3)$$

unde D_i^* reprezintă difuzivitatea izotopului trasor al componentului i a cărui valoare se poate estima cu ecuația lui Kamal și Canjar [11].

Studiile efectuate de Vignes [22] asupra mai multor sisteme binare ideale au arătat că în multe cazuri relațiile (1), (2) și (3) nu dau o bună concordanță cu datele experimentale. El a găsit că relația:

$$D = \left(D_B^0\right)^{X_A} \left(D_A^0\right)^{X_B} \qquad (4)$$

duce la obținerea unor rezultate mult mai bune.

Pentru sisteme neideale Powell și colaboratorii [17] introduc în calcul și activitatea componentului A. În acest caz, ecuația (1) devine:

$$(D\mu/T)_A/(\mathrm{d}\ln a_A/\mathrm{d}\ln X_A) = [(D\mu/T)_{B0} - (D\mu/T)_{A0}]\, X_A + (D\mu/T)_{A0} \qquad (5)$$

termenul $(\mathrm{d}\ln a_A/\mathrm{d}\ln X_A)$ estimîndu-se din datele de echilibru lichid — vapori.

Conform acestei relații, produsul $D\mu$ nu mai variază liniar cu concentrația, iar pentru anumite valori ale acesteia poate prezenta și un maxim sau un minim.

Hartley și Crank [9] au arătat că pentru sistemul binar neideal influența concentrației asupra coeficientului de difuziune poate fi exprimată prin ecuația:

$$D = \frac{RT}{N\mu}\left(\frac{X_A}{f_B} + \frac{X_B}{f_A}\right)\left(1 + \frac{d\ln\gamma_A}{d\ln X_A}\right) \qquad (6)$$

unde:

R reprezintă constanta generală a gazelor;
T — temperatura;
N — numărul lui Avogadro;
μ — viscozitatea soluției;
f_i — factori de frecare ce depind de dimensiunea moleculei.

Tot pentru binare neideale, Darken [5] recomandă relația:

$$D = \left(D_B^* X_A + D_A^* X_B\right)\left(1 + \frac{d\ln\gamma_A}{d\ln X_A}\right) \qquad (7)$$

iar Vignes [22]:

$$D = \left(D_B^0\right)^{X_A}\left(D_A^0\right)^{X_B}\left(1 + \frac{d\ln\gamma_A}{d\ln X_A}\right) \qquad (8)$$

Leffler și Cullinan [12] au îmbunătățit exactitatea ultimei ecuații prin introducerea viscozității:

$$D\mu_{AB} = \left(D_B^0\mu_A\right)^{X_A}\left(D_A^0\mu_B\right)^{X_B}\left(1 + \frac{d\ln\gamma_A}{d\ln X_A}\right) \qquad (9)$$

În toate aceste ecuații, γ_A reprezintă coeficientul de activitate a componentului A*.

Un studiu interesant asupra dependenței coeficientului de difuziune de concentrația amestecului binar neideal a fost făcut de Rathbun și Babb [19]. Autorii, pe baza principiilor termodinamicei neechilibrului și a unor constatări din literatură referitoare la variația coeficientului de difuziune cu concentrația, au stabilit următoarea relație empirică de calcul:

$$D = \left(D_B^0 X_A + D_A^0 X_b\right)\left(d\ln a_A / d\ln X_A\right)^s \qquad (10)$$

unde s reprezintă un exponent arbitrar care depinde de tipul de neidealitate.

Pentru sisteme, ca: alcool etilic — apă, acetonă — apă ecuația dă rezultate bune cînd $s = 1$. În cazul sistemelor binare cu abateri negative de la legea lui Raoult (dietileter — cloroform, acetonă — cloroform etc.) sau în cazul sistemelor formate dintr-un component asociat și unul nepolar (alcool metilic — tetraclorură de carbon, alcool etilic — tetraclorură de carbon etc.), concordanța nu mai este bună, efectul gradientului de activitate, obținut din datele de echilibru lichid-vapori, asupra coeficientului de difuziune fiind mult mai mare decît cel real. De aceea, în aceste cazuri exponentul s trebuie să aibă valori mai mici decît 1. Astfel, pentru sistemele cu abateri negative de la legea lui Raoult s este egal cu 0,3, iar pentru sistemele care conțin un component asociat și unul nepolar 0,6; pentru alte sisteme binare neideale, s va avea alte valori. Aceasta înseamnă că simpla cunoaștere a gradientului de activitate din datele de echilibru lichid-vapori nu mai este suficientă pentru calculul variației coeficientului de difuziune cu concentrația, deoarece ecuația (10) implică și cunoașterea lui s, adică a tipului de neidealitate, ceea ce limitează mult metoda. De aceea, cunoașterea unei metode bazate pe folosirea activităților obținute chiar din datele de difuziune și, pentru ușurință, dintr-un număr cît mai mic de date, ar reduce efortul de obținere a curbei de variație a coeficientului de difuziune cu concentrația și ar mări exactitatea.

O asemenea metodă este propusă în lucrarea de față. Pe baza a două valori experimentale ale coeficientului de difuziune la două concentrații diferite, metoda dă posibilitatea calculării întregii curbe de variație.

Plecînd de la ecuația (10), în care s se consideră egal cu unitatea, și înlocuind activitatea a_A cu coeficientul de activitate γ_A ($a_A = \gamma_A X_A$) rezultă:

$$D_{AB} = \left(D_B^0 X_A + D_A^0 X_B\right)\left(1 + \frac{d\ln\gamma_A}{d\ln X_A}\right) \qquad (11)$$

de unde:

$$\frac{d\ln\gamma_A}{d\ln X_A} = \frac{D_{AB}}{D_B^0 X_A + D_A^0 X_B} - 1 \qquad (12)$$

Dacă se consideră că variația coeficientului de activitate cu concentrația este dată de ecuația Van Laar [21] sau de ecuația Margules [14] se poate scrie:

$$\lg\gamma_A = \frac{A}{\left[1 + \frac{X_A}{1 - X_A}\frac{A}{B}\right]^2} \qquad (13)$$

respectiv:

$$\lg\gamma_A = (2B' - A')(1 - X_A)^2 + 2(A' - B')(1 - X_A)^3 \qquad (14)$$

unde A, B, A', B' reprezintă constante specifice sistemului.

Dacă se derivă aceste ecuații în raport cu X_A, rezultă:

$$\frac{d\ln\gamma_A}{dX_A} = -\frac{2A^2B^2(1 - X_A)}{[B(1 - X_A) + AX_A]^3} \qquad (15)$$

respectiv:

$$\frac{d\ln\gamma_A}{dX_A} = 2(A' - 2B')(1 - X_A) + 6(B' - A')(1 - X_A)^2 \qquad (16)$$

Înmulțind cu X_A termenii ambelor ecuații se obțin tocmai gradienții de activitate $d\ln\gamma_A/d\ln X_A$:

$$\frac{X_A\, d\ln\gamma_A}{dX_A} = \frac{d\ln\gamma_A}{d\ln X_A} = -\frac{2A^2B^2(1 - X_A)X_A}{[B(1 - X_A) + AX_A]^3} \qquad (17)$$

respectiv:

$$\frac{X_A\, d\ln\gamma_A}{dX_A} = \frac{d\ln\gamma_A}{d\ln X_A} = 2(A' - 2B')(1 - X_A)X_A + 6(B' - A')(1 - X_A)^2 X_A \qquad (18)$$

Pe baza acestor ecuații se poate sugera următoarea metodă de calcul a variației coeficientului de difuziune cu concentrația: din două valori experi-

* Conform ecuației Gibbs — Duhem, $d\ln\gamma_A/d\ln X_A = d\ln\gamma_B/d\ln X_B$.

mentale ale coeficientului de difuziune la două concentrații diferite, cu ecuația (12) se calculează cei doi gradienți de activitate, iar din ecuațiile (17) și (18), constantele A și B, respectiv, A' și B'; cu ajutorul ultimelor două ecuații se calculează în continuare gradienții de activitate și pentru alte concentrații X_A, iar cu ecuația (11), coeficienții de difuziune respectivi.

Încercările făcute cu această metodă pe diverse amestecuri binare neideale au dus la rezultate mult diferite de cele experimentale. Aceasta se datorește, probabil, erorilor foarte mari ce pot apărea datorită folosirii derivatei unei funcții ce aproximează o dependență reală pusă în evidență prin date experimentale.

Pentru evitarea acestui lucru s-a emis ipoteza că termenul $d\ln\gamma_A/d\ln X_A$ din ecuațiile (11) și (12) poate fi înlocuit cu raportul $\ln\gamma_{Ai}/\ln X_A$, unde γ_{Ai} reprezintă un coeficient de activitate ipotetic.

Din punct de vedere matematic, aceasta înseamnă a înlocui derivata (tangenta) funcției reale $\ln\gamma_A = f(\ln X_A)$ cu panta coardei la o funcție ipotetică $\ln\gamma_{Ai} = f(\ln X_A)$, calculată, după cum se va arăta, prin relația Van-Laar sau Margules (fig. 1). Incercările făcute pe mai multe amestecuri binare neideale au arătat că pe domeniul de concentrație cuprins între 0,1 și 0,9 tangenta la funcția reală $\ln\gamma_A = f(\ln X_A)$ rămîne aproximativ paralelă cu coarda funcției ipotetice $\ln\gamma_{Ai} = f(\ln X_A)$, ceea ce înseamnă că ipoteza făcută nu va duce la erori importante în calculul factorului de neidealitate $\left(1 + \frac{d\ln\gamma_A}{d\ln X_A}\right)$ din ecuația (11).

Pe baza acestor considerații rezultă următoarea metodă de calcul: se calculează cu ecuația (12) valorile raportului $\ln\gamma_{Ai}/\ln X_A$ corespunzătoare celor doi coeficienți de difuziune determinați experimental: pe baza lor, se calculează constantele A și B, respectiv A' și B' din ecuația (13), respectiv (14)* cu ajutorul cărora se calculează întreaga funcție ipotetică $\ln\gamma_{Ai} = f(\ln X_A)$, precum și valorile raportului $\frac{\ln\gamma_{Ai}}{\ln X_A}$ care se introduce în ecuația (11), pentru obținerea coeficienților de difuziune corespunzători.

Această metodă a fost încercată pe diverse sisteme binare lichide neideale, azeotrope (cu punct minim și maxim de fierbere) și neazeotrope, cu abateri pozitive și negative de la legea lui Raoult, cu valori ale exponentului s egale cu 1, 0,6 și 0,3. Rezultatele obținute au fost în bună concordanță cu datele experimentale. În cele ce urmează se vor prezenta cîteva exemple concrete de aplicare a metodei.

Acetonă — apă. Acest amestec este neideal, neazeotrop, cu abateri pozitive de la legea lui Raoult. Datele experimentale ale coeficientului de difuziune pentru acest amestec sînt date de Anderson, Hall și Babb [1]. Pentru $X_A = 0,1$ fr. mol. acetonă, $D_{AB} = 0,8\cdot10^{-5}$ cm²/s.

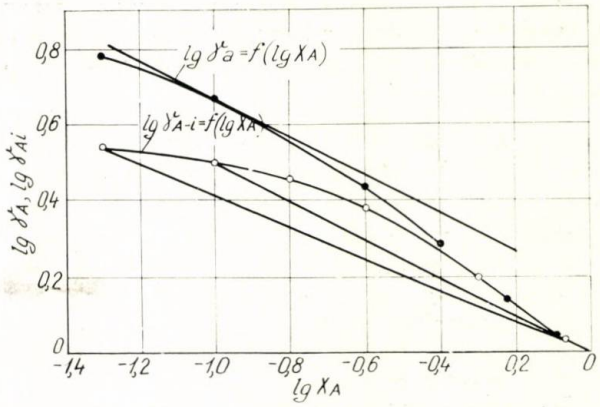


Fig. 1. Reprezentarea grafică a funcțiilor $\lg\gamma_A = f(X_A)$ și $\lg\gamma_{Ai} = f(X_A)$.

Atunci:

$$\lg\gamma_{Ai} = \left[\frac{0,8\cdot10^{-5}}{(5,9\cdot0,1 + 1,25\cdot0,9)\cdot10^{-5}} - 1\right]\lg 0,1 = 0,534$$

Pentru: $X_A = 0,4$, $D_{AB} = 0,7\cdot10^{-5}$ cm²/s,

iar:

$$\lg\gamma_{Ai} = \left[\frac{0,7\cdot10^{-5}}{(5,9\cdot0,4 + 1,25\cdot0,6)\cdot10^{-5}} - 1\right]\lg 0,4 = 0,308$$

Aplicînd relația Van-Laar, în cele două cazuri se obține:

$$\lg\gamma_{Ai} = 0,534 = \frac{A}{\left[1 + \frac{0,1}{0,9}\cdot\frac{A}{B}\right]^2}$$

respectiv:

$$\lg\gamma_{Ai} = 0,308 = \frac{A}{\left[1 + \frac{0,4}{0,6}\cdot\frac{A}{B}\right]^2}$$

Prin rezolvarea acestor două ecuații rezultă:

$$\frac{A}{B} = 0,611 \text{ și } A = 0,607$$

Avînd aceste constante, cu relația Van-Laar se pot calcula coeficienții de activitate și pentru alte concentrații, iar cu relația (11) coeficienții de difuziune respectivi.

Pentru $X_A = 0,2$

$$\lg\gamma_{Ai} = \frac{0,607}{\left[1 + \frac{0,2}{0,8}\cdot0,611\right]^2} = 0,456$$

$$D_{AB} = (5,9\cdot0,2 + 1,25\cdot0,8)\cdot10^{-5}\left(1 + \frac{0,456}{\lg 0,2}\right) =$$

$$= 0,756\cdot10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Pentru $X_A = 0,5$

$$\lg\gamma_{Ai} = \frac{0,607}{\left[1 + \frac{0,5}{0,5}\cdot0,611\right]^2} = 0,234$$

$$D_{AB} = (5,9\cdot0,5 + 1,25\cdot0,5)\cdot10^{-5}\left(1 + \frac{0,234}{\lg 0,5}\right) =$$

$$= 0,796\cdot10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

* Aceste calcule presupun că variația coeficientului de activitate ipotetic este dată tot de ecuația Van-Laar sau Margules.

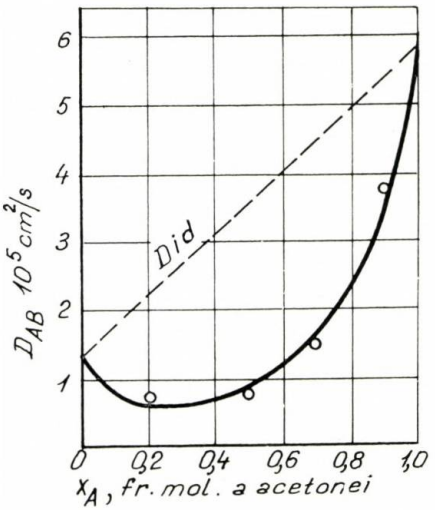


Fig. 2. Coeficienţii de difuziune pentru sistemul acetonă — apă la 25°C:
— valori experimentale; ○ valori calculate.

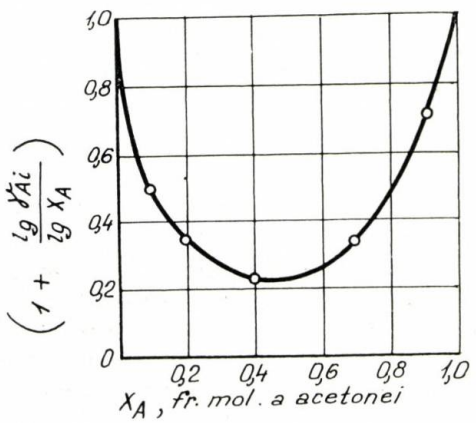


Fig. 3. Variaţia factorului de neidealitate cu concentraţia.

Pentru $X_A = 0,7$

$$\lg \gamma_{Ai} = \frac{0,607}{\left[1 + \frac{0,7}{0,3} \cdot 0,611\right]^2} = 0,103$$

$$D_{AB} = (5,9 \cdot 0,7 + 1,25 \cdot 0,3) \cdot 10^{-5} \left(1 + \frac{0,103}{\lg\ 0,7}\right) =$$

$$= 1,51 \cdot 10^{-5}\ cm^2/s.$$

Pentru $X_A = 0,9$

$$\lg \gamma_{Ai} = \frac{0,607}{\left[1 + \frac{0,9}{0,1} \cdot 0,611\right]^2} = 0,0144$$

$$D_{AB} = (5,9 \cdot 0,9 + 1,25 \cdot 0,1) \cdot 10^{-5} \left(1 + \frac{0,0144}{\lg\ 0,9}\right) =$$

$$= 3,73 \cdot 10^{-5} cm^2/s.$$

Fixînd aceste valori pe curba experimentală, se observă o foarte bună concordanţă (fig. 2). Dacă se reprezintă grafic variaţia factorului de neidealitate $\left(1 + \frac{\lg \gamma_{Ai}}{\lg X_A}\right)$ cu concentraţia, se obţine o curbă care prezintă un minim în jurul concentraţiei $X_A = 0,45$ (fig. 3).

Alcool metilic — tetraclorură de carbon. Acest amestec este neideal azeotrop cu punct minim de fierbere. Curba de variaţie a coeficientului de difuziune cu concentraţia pentru acest amestec a fost stabilită experimental de R a t h b u n [18]. Din curbă rezultă valorile coeficientului de difuziune

$2,1 \cdot 10^{-5}$ cm²/s pentru $X_A = 0,8$ şi $1,28 \cdot 10^{-5}$ cm²/s pentru $X_A = 0,6$

Atunci:

$$\lg \gamma_{Ai} = \left[\frac{2,1 \cdot 10^{-5}}{(3,35 \cdot 0,8 + 3,88 \cdot 0,2) \cdot 10^{-5}} - 1\right] \lg 0,8 = 0,0382$$

respectiv:

$$\lg \gamma_{Ai} = \left[\frac{1,28 \cdot 10^{-5}}{(3,35 \cdot 0,6 + 3,88 \cdot 0,4) \cdot 10^{-5}} - 1\right] \lg 0,6 = 0,142$$

Introducînd valorile în ecuaţia Van-Laar rezultă: $\frac{A}{B} = 0,835$ şi $A = 0,72$. Pe baza acestor constante se calculează coeficienţii de activitate şi de difuziune la alte concentraţii, obţinîndu-se următoarele valori.

Pentru:

$X_A = 0,1$, $\lg \gamma_{Ai} = 0,603$, $D_{AB} = 1,25 \cdot 10^{-5}$ cm²/s;
$X_A = 0,3$, $\lg \gamma_{Ai} = 0,383$, $D_{AB} = 0,998 \cdot 10^{-5}$ cm²/s;
$X_A = 0,5$, $\lg \gamma_{Ai} = 0,214$, $D_{AB} = 1,045 \cdot 10^{-5}$ cm²/s;
$X_A = 0,7$, $\lg \gamma_{Ai} = 0,0829$, $D_{AB} = 1,732 \cdot 10^{-5}$ cm²/s
$X_A = 0,9$, $\lg \gamma_{Ai} = 0,0099$, $D_{AB} = 2,67 \cdot 10^{-5}$ cm²/s.

Aceste valori sînt în concordanţă cu datele experimentale (fig. 4). Reprezentînd grafic variaţia factorului de neidealitate cu concentraţia, se obţine o curbă care prezintă un minim în jurul concentraţiei $X_A = 0,4$ (fig. 5).

Acetonă — cloroform. Aceste substanţe formează un amestec neideal azeotrop, cu punct maxim de fierbere. Valorile experimentale ale coeficientului de difuziune pentru acest amestec sînt date de A n d e r s o n, H a l l şi B a b b [1]. Conform acestor date $D_{AB} = 2,81 \cdot 10^{-5}$ cm²/s pentru $X_A = 0,125$ şi $3,53 \cdot 10^{-5}$ cm²/s pentru $X_A = 0,75$.

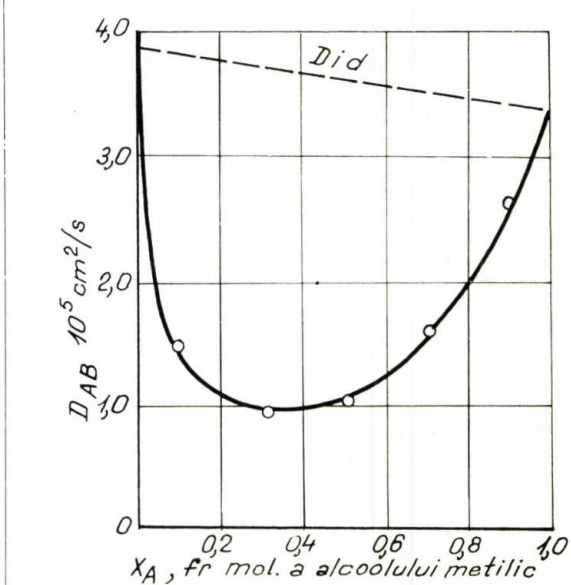


Fig. 4. Coeficienţii de difuziune pentru sistemul alcool metilic-tetraclorură de carbon la 55°C:
— valori experimentale; ○ valori calculate.

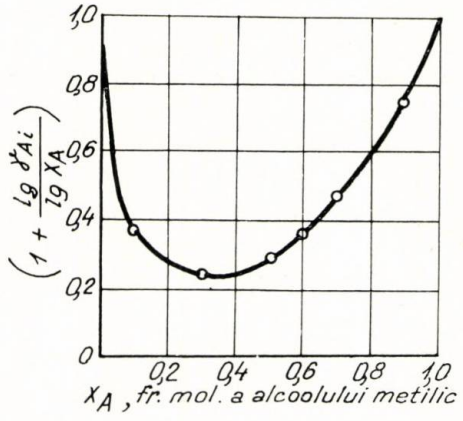


Fig. 5. Variația factorului de neidealitate cu concentrația.

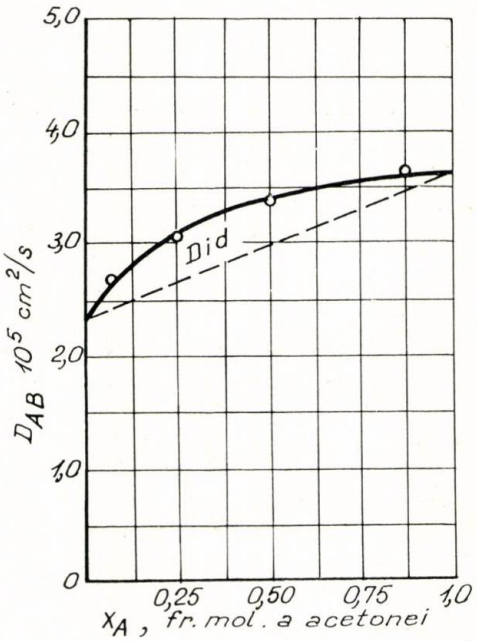


Fig. 6. Coeficienții de difuziune pentru sistemul acetonă-cloroform la 39,95°C:
— valori experimentale; O valori calculate.

Atunci:

$$\lg \gamma_{Ai} = \left[\frac{2{,}81\cdot 10^{-5}}{(3{,}63\cdot 0{,}125 + 2{,}3\cdot 0{,}875)\cdot 10^{-5}} - 1\right] \lg 0{,}125 = -0{,}1265$$

respectiv:

$$\lg \gamma_{Ai} = \left[\frac{3{,}53\cdot 10^{-5}}{(3{,}63\cdot 0{,}75 + 2{,}3\cdot 0{,}25)\cdot 10^{-5}} - 1\right] \lg 0{,}75 = -0{,}00775$$

Introducînd aceste valori în ecuația Van Laar, rezultă: $\frac{A}{B} = 1{,}253$ și $A = -0{,}186$. Pe baza acestor constante se obțin următoarele valori pentru coeficienții de activitate și de difuziune:

Pentru:

$X_A = 0{,}625$, $\lg \gamma_{Ai} = -0{,}1582$, $D_{AB} = 2{,}69\cdot 10^{-5}$ cm²/s;

$X_A = 0{,}250$, $\lg \gamma_{Ai} = -0{,}0926$, $D_{AB} = 3{,}04\cdot 10^{-5}$ cm²/s;

$X_A = 0{,}500$, $\lg \gamma_{Ai} = -0{,}0367$, $D_{AB} = 3{,}33\cdot 10^{-5}$ cm²/s;

$X_A = 0{,}875$, $\lg \gamma_{Ai} = -0{,}00194$, $D_{AB} = 3{,}59\cdot 10^{-5}$ cm²/s.

Aceste valori sînt în concordanță cu datele experimentale (fig. 6).

Metoda a mai fost încercată cu bune rezultate pe încă 12 amestecuri binare neideale, pentru care s-a dispus de curbe experimentale de variație a coeficientului de difuziune cu concentrația:

— alcool etilic — cloroform [13];
— alcool etilic — benzen [1];
— alcool etilic — apă [8];
— alcool etilic — tetraclorură de carbon [8];
— alcool metilic — benzen [1];
— alcool metilic — apă [13];
— alcool propilic — apă [13];
— acetonă — benzen [1];
— acetonă — tetraclorură de carbon [1];
— metiletilcetonă — tetraclorură de carbon [3];
— dietileter — cloroform [2];
— nitrometan — benzen [15].

Concluzii

1. S-a prezentat o metodă de calcul al curbei de variație a coeficientului de difuziune cu concentrația, pentru amestecuri binare neideale, care se bazează pe cunoașterea a două valori experimentale ale coeficientului de difuziune, la două concentrații diferite.

2. Metoda a fost încercată pe 15 amestecuri binare neideale, cu și fără azeotrop, cu abateri pozitive și negative de la legea lui Raoult, rezultatele obținute fiind în bună concordanță cu datele experimentale.

Bibliografie

1. Anderson, D. K., Hall, J. R. și Babb, A. L. În: J. Phys Chem. **62**, 1958, p. 404.
2. Anderson, D. K. și Babb, A. L. În: J. Phys. Chem. **65**, 1961, p. 1 281.
3. Idem, **66**, 1962, p. 899.
4. Caldwell, C. S. și Babb, A. L. În: J. Phys. Chem. **60**, 1956, p. 51.
5. Darken, L. S., Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. (Metals Div.) **17**, S, 1948, p. 184.
6. Einstein, A În: Ann. Physik **17**, 1905, p. 549; **19**, 1906, p. 371.
7. Eyring, J. În: J. Chem. Phys. **4**, 1936, p. 283.
8. Hammond, B. R. și Stokes, R. H. În: Trans. Faraday Soc. **52**, 1956, p. 781.
9. Hartley, G. S. și Crank, K. În: Trans. Faraday Soc. **45**, 1949, p. 801.
10. Irani, R. R. și Adamson, A. W. În: Phys. Chem. **64**, 1960, p. 199.
11. Kamal, M. R. și Canjar, L. N. În: A. I. Ch. E. J. **1**, nr. **8**, 1962, p. 329.
12. Leffler, J. și Cullinan, H. T. În: Ind. Eng. Chem. Fundamentals **1**, 1970, p. 84.
13. Lemonde, H. În: Ann. Phys. **9**, 1938, p. 539.
14. Margules Sitzbericht, Akad. Wiss. Wien, **104**, 1895, p. 1 243.
15. Miller, L. și Carman, P. C. În: Trans. Faraday Soc. **55**, 1959. p. 1 831.
16. Othmer, D. F. și Thakar, M. În: Ind. Eng. Chem. **45**, 1933, p. 589.
17. Powell, R. E. Roseveare, E. W. și Eyring, H. În: Ind. Eng. Chem. **33**, 430 1941, p. 430.
18. Rathbun, R. E., Ph. D. dissertation, University of Washington Seattle, Wash, 1965.
19. Rathbun, R. E. și Babb, A. L. În: Ing. Eng. Chem. Proc. desig develop. **5**, 1966, p. 273.
20. Scheibel, E. G. În: Ind. Eng. Chem. **46**, 1954, p. 2 007.
21. Van Laar. În: Zeit Phys. Chem. **72**, 1910, p. 723; **83**, 1913, p. 599.
22. Vignes, A. În: Ind. Eng. Chem. Fundamentals **5**, 1966, p. 189.
23. Wilke, C. R. În: Chem. Eng. Progress **43**, 1949, p. 3.
24. Wilke, C. R. Pin Chang, A. I. În: Ch. E.J. **1**. 1955, p. 264.

E. Dacin, Emilia Glodeanu şi Al. Popescu

EPURAREA APELOR REZIDUALE IMPURIFICATE CU BENZEN, ETILBENZEN ŞI STIREN

Din instalaţiile de fabricare a etilbenzenului şi stirenului se evacuează ape reziduale impurificate, în principal, cu benzen, etilbenzen şi stiren; pentru a putea fi introduse în circuitul natural, aceste ape trebuie supuse unui procedeu de epurare, care să asigure reducerea impurificărilor pînă la limita corespunzătoare gradului de protecţie a emisarului.

În cele ce urmează se prezintă unele consideraţii cu privire la soluţiile tehnice ce pot fi adoptate pentru epurarea apelor reziduale cu conţinut de benzen, etilbenzen şi stiren, în cazul a două instalaţii de fabricare a etilbenzenului şi stirenului, amplasate în cadrul unui complex industrial petrochimic.

S-a avut în vedere că apele evacuate de la cele două instalaţii conţin următoarele substanţe impurificatoare:

— benzen	50 mg/l
— etilbenzen	30 mg/l
— stiren	50 mg/l
— clorură de calciu	5600 mg/l
— clorură de sodiu	6900 mg/l
— suspensii	700 mg/l

Pentru a se asigura protecţia emisarului, este necesar să se obţină un randament de epurare a benzenului, etilbenzenului şi stirenului de minimum 99,5%. Epurarea clorurilor nu este necesară, deoarece concentraţia admisibilă în emisar (400 mg/l) se realizează prin diluare cu celelalte ape reziduale evacuate.

Condiţiile existente în cadrul complexului industrial au permis luarea în consideraţie a următoarelor procedee de evacuare şi variante de evacuare a acestor ape reziduale:

— epurare prin procedee fizico-chimice şi evacuare directă la emisar:

— epurare prin procedee biologice în cadrul instalaţiei de epurare finală a apelor reziduale provenite din întregul complex industrial, evacuarea la emisar făcîndu-se o dată cu efluentul rezultat din această instalaţie.

Pentru alegerea soluţiei optime s-au studiat comparativ următoarele procedee tehnologice:

1) epurare chimică prin tratare cu sulfat feros şi poliacrilamidă;

2) epurare prin adsorbţie pe cărbune activ;

3) epurare biologică.

Studiile de laborator întreprinse au fost efectuate folosind ape sintetice cu compoziţia indicată; pentru epurarea biologică s-au făcut şi determinări cu ape rezultate din amestecul apelor sintetice cu celelalte ape reziduale evacuate din complexul industrial, la raportul de debite şi impurificări la care vor intra în instalaţia de epurare biologică.

Pentru determinarea analitică a benzenului, etilbenzenului şi stirenului, în amestec şi în prezenţa altor impurificatori, au fost folosite metode spectrofotometrice (absorbţie în infraroşu şi ultraviolet).

1. Epurare chimică prin tratare cu sulfat feros şi poliacrilamidă

Procedeul se bazează pe capacitatea de reţinere a impurificărilor de către flocoanele de hidroxizi ferosferic, rezultate prin hidroliza în mediu alcalin a sulfatului feros [1—3].

Alcalinizarea s-a realizat prin adaos de hidroxid de sodiu (sol. 10% NaOH) sau hidroxid de calciu (suspensie 10% CaO).

În apele alcalinizate a fost adăugat, sub agitare, sulfat feros (sol. 10% $FeSO_4$), în doze de 25, 50, 100 şi 150 mg/l. S-au efectuat paralel şi determinări folosind ca aditiv de coagulare poliacrilamida (3% faţă de doza de sulfat feros).

Rezultatele obţinute arată că se poate realiza o reducere a conţinutului în benzen, etilbenzen şi stiren, cu randamente variind între 17 şi 86%. Randamentul de epurare a benzenului este cel mai scăzut (17—32%), datorită solubilităţii mai mari în apă; în schimb, etilbenzenul se epurează la randamente superioare (40—86%).

Concomitent se realizează reducerea conţinutului în suspensii (după decantare de o oră), cu randamente ridicate (60—95%), sensibil îmbunătăţite în cazul folosirii poliacrilamidei (92—98%).

În cazul amestecului apelor sintetice de la aceste două instalaţii cu celelalte ape reziduale evacuate din complexul industrial, se constată, de asemenea, că epurarea chimică prin tratare cu sulfat feros şi poliacrilamidă asigură reduceri importante ale consumului chimic de oxigen — C.C.O. Cr — (20—30%) şi ale consumului biologic — $C.B.O._5$ — (15—20%).

Variaţia randamentelor de epurare este determinată de alcalinitatea mediului şi de natura agentului de alcalinizare. La aceeaşi valoare a *p*H, randamentele de epurare sînt mai mari cu circa 30% în cazul alcalinizării cu hidroxid de calciu.

Utilizarea sulfatului feros a fost impusă de condiţiile existente în cadrul complexului industrial, unde acest reactiv este folosit în majoritatea cazurilor de tratament chimic al apelor.

2. Epurarea prin adsorbție pe cărbune activ

Cărbunele activ este folosit de foarte mult timp fie pentru purificarea apelor potabile, fie pentru epurarea avansată a apelor reziduale ca ultimă treaptă, după epurarea chimică și biologică [4—7].

În acest caz, utilizarea cărbunelui activ s-a făcut pornindu-se de la ideea că impurificările relativ mici existente în apele reziduale evacuate de la instalațiile de fabricare a etilbenzenului și stirenului ar putea fi reținute relativ ușor, astfel încît indicatorii tehnico-economici rezultați să se încadreze în limitele unor valori admisibile pentru o instalație industrială; în acest caz, apele epurate ar fi fost evacuate direct în emisar, ceea ce ar fi constituit varianta optimă de rezolvare.

S-a folosit cărbune activ granulat cu următoarele caracteristici:

— umiditate, %	2,5
— cenușă, %	15,5
— densitate aparentă, %	0,4
— suprafață specifică, m^2/g	980
— distribuția porilor, %	
300—100 A°	3,24
100— 50 A°	4,25
50— 25 A°	6,11
25— 1 A°	86,4
— volumul porilor, cm^3/g	0,79
— raza medie a porilor, Å	0,84

Rezultatele obținute arată că se poate realiza reținerea celor trei impurificatori cu randamente de 96—99,5%, benzenul și etilbenzenul reținîndu-se mai greu decît stirenul.

Durata de funcționare a unei încărcături de cărbune este de 200—230 ore, la un timp de contact de 6 min. Capacitățile de adsorbție realizate pentru cele trei substanțe sînt:

— benzen	100 mg/g
— etilbenzen	140 mg/g
— stiren	250 mg/g

Pentru stabilizarea procesului de adsorbție și reducerea cantităților de cărbune activ este recomandabil să se prevadă un tratament fizico-chimic prealabil; în acest caz, instalația este completată cu separator gravimetric, floculator cu sulfat feros, decantor și filtru de nisip. Se preferă schema de realizare a instalației cu trei coloane de adsorbție, dintre care una este în regenerare.

Desorbția s-a realizat introducînd în coloanele de adsorbție abur timp de 6 ore. Reactivarea cărbunelui s-a realizat prin calcinare la 500°C, în mediu de gaz inert, timp de 6 ore.

Capacitatea de adsorbție a cărbunelui a scăzut în medie cu 12% după fiecare regenerare.

Este important de precizat că la cantitățile de impurificatori reținute prin adsorbție, în acest caz, instalațiile necesare aplicării industriale sînt foarte costisitoare, ceea ce determină, în final, un preț de cost ridicat al procedeului.

3. Epurarea biologică

În literatura de specialitate se găsesc numeroase date referitoare la biodegradabilitatea hidrocarburilor aromatice, la randamente variabile și în condiții diverse [8—10].

Stabilirea biodegradabilității benzenului, etilbenzenului și stirenului a fost impusă, în acest caz, de condițiile deosebit de severe ce trebuie asigurate pentru protecția emisarului.

Hidrocarburile aromatice simple se transformă, sub acțiunea diferitelor microorganisme, în produși cu structură liniară, care, la rîndul lor, sînt supuși degradării în continuare. Mecanismul de rupere a ciclului benzenic este complex, fiind, în principiu, specific condițiilor de mediu date.

Pentru ca diferite clase de substanțe organice să poată fi degradate de microorganisme, este necesară o perioadă de adaptare care permite microorganismelor celor mai eficiente să devină dominante.

Pentru explicarea fenomenului de adaptare se au în vedere două ipoteze, și anume:

— O primă ipoteză pune în cauză procesul mutațiilor genetice. Astfel, mutațiile spontane dintre microorganisme se extind prin procedeul selecției naturale, devin predominante în biocenoza respectivă și degradează substratul dat. Această afirmație se bazează pe observația că atunci cînd o cultură bacteriană este alimentată brusc cu un substrat nutritiv nou, trebuie să treacă un timp oarecare pînă începe creșterea microorganismelor.

— Cea de-a doua ipoteză privește celula ca un sistem echilibrat, în care un număr mare de enzime lucrează într-un proces unic. În cazul în care organismul este pus brusc în situația de a degrada un mediu nou, balanța metabolică este dezechilibrată. Prin urmare, se dezvoltă sisteme enzimatice noi, adecvate, care tind să înlocuiască pe cele vechi, devenite insuficiente. Schimbările survenite în activitatea enzimatică în timpul perioadei de adaptare nu sînt permanente și, de aceea, după ce stratul nutritiv nou apărut este îndepărtat, se poate reveni la sistemul enzimatic anterior.

S-au făcut determinări ale biodegradabilității benzenului, etilbenzenului și stirenului, atît pe apele sintetice a căror compoziție a fost arătată, cît și pe apele rezultate din amestecul acestora cu celelalte ape reziduale evacuate din complexul industrial, la raportul de debite și impurificări la care vor intra în instalația de epurare biologică. Impurificarea apelor în acest din urmă caz este destul de variabilă, ca urmare, în special, a diverselor impurificări existente în apele evacuate din complexul industrial, valorile celor mai reprezentative probe fiind date în tabela 1.

Instalația folosită a permis efectuarea determinărilor pentru timpi de aerare variabili (8, 6 și 4 ore), la intensități de aerare variind între 18,7 și 37 Nl aer, pentru un litru de apă reziduală.

Pentru asigurarea necesarului de elemente biogene s-au adăugat azot (10 mg/l), sub formă de clorură de amoniu și fosfor (2 mg/l), sub formă de acid fosforic.

După perioadele de inițiere și adaptare a nămolului, s-a obținut o concentrație a acestuia în vasul

Tabela 1

Nr. crt.	Impurificare	Proba			
		1	2	3	4
1	*p*H	6,3	7,0	6,5	9,0
2	Extractibile totale, mg/l	160	253	401	417
3	C.C.O.-Cr, mg/l	1037	1890	2590	2 873
4	C.B.O.$_5$, mg/l	247	273	395	385
5	Suspensii, mg/l	395	598	855	525
6	Fenol, mg/l	1,3	2,3	3,1	1,5
7	Benzen, mg/l	58,8	65	64	68
8	Etilbenzen, mg/l	79,4	58	93	47
9	Stiren, mg/l	39,4	64	42	62,5

Tabela 2

Nr. crt.	Impurificare	Concentrație în apele epurate la:		
		8 ore	6 ore	4 ore
1	Extractibile totale, mg/l	0,2—2	0,4—2,3	0,8— 3,5
2	C.C.O.-Cr, mg/l	40 —142	72 —155	108 —178
3	C.B.O$_5$, mg/l	6 — 42	12,5—26	13 — 30,5
4	Suspensii, mg/l	12 — 18	12—19	15 — 20
5	Fenol, mg/l	lipsă	lipsă	lipsă
6	Benzen, mg/l	lipsă	0,2	3,0
7	Etilbenzen, mg/l	lipsă	lipsă	3,1
8	Stiren, mg/l	lipsă	0,4	3,0

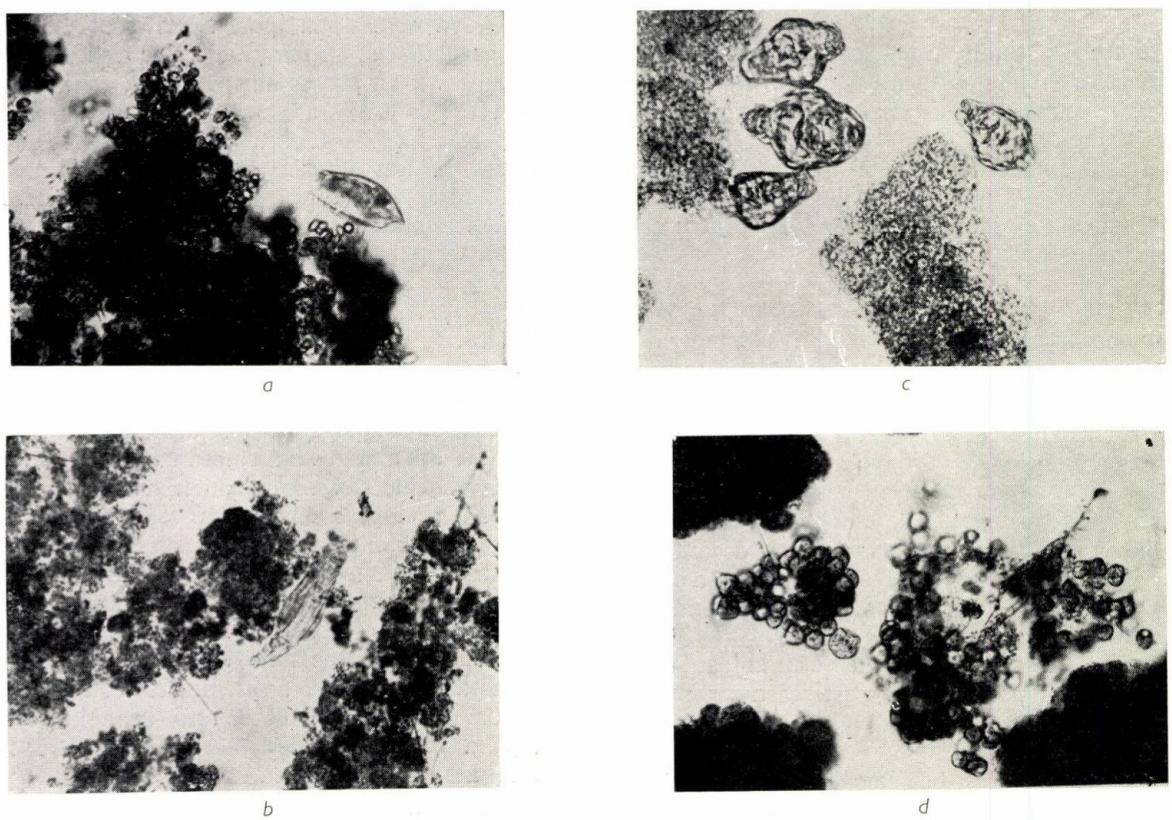


Fig. 1. Nămol activ preparat în laborator — aspect general — Bioindicatorii caracteristici perioadei active a nămolului: *a* — Euplotes patella, alunecînd pe strat; *b*—*c* — rotiferi (Rotaria citrinus, respectiv Epiphanes senta invaginat); *d* — colonie de vorticella. 1 mm pe fotografie corespunde la 10 μ.

de introducere a aerului de 5 000—6 000 mg/l, indicele de nămol variind între 28 și 66 ml/g.

S-au făcut experimentări folosind atît nămol activ obținut în laborator, cît și nămol activ recoltat din actuala instalație de epurare biologică a complexului industrial.

Nămolul activ prezintă flocoane cu diametre variind între 100 și 800 μ, este destul de dens, cu forme sferice lipsite de ramificații, fiind, în general, un nămol bun, specific apelor reziduale din industria petrochimică [11].

Din punct de vedere morfologic, trebuie observat că bacteriile zoogleale și cele filamentoase se întîlnesc în număr redus. Flagelatele se întîlnesc la începutul procesului de epurare, mai ales în perioada de adaptare a nămolului, numărul lor reducîndu-se în perioadele avansate de epurare, cînd acestea se întîlnesc destul de rar. Ciliatele neasociate apar în număr destul de mare în fazele avansate de epurare, indivizii sînt vioi, mișcîndu-se cu viteză prin lichid. Ciliatele fixe (Vorticella, Opercularia) sînt în număr destul de mare. Prezența acestora indică faptul că epurarea, are loc cu o eficacitate ridicată), iar a rotiferelor indică de asemenea, buna funcționare a instalației de epurare biologică [12].

Aspectul nămolului activat este prezentat în figura 1.

Suspensiile care formează nămolul activ au caracteristici bune de sedimentare; timpul optim de decantare a nămolului activ este de 2 ore.

Rezultatele obținute în cazul celor patru probe de ape supuse epurării biologice, la diverși timpi de aerare (8, 6, 4 ore) sînt date în tabela 2.

Concluzii

Epurarea apelor reziduale impurificate cu benzen, etilbenzen și stiren se poate realiza prin toate cele trei procedee descrise, alegerea unui procedeu sau a altuia este determinată, în principal, de randamentele de epurare ce trebuie asigurate pentru protecția emisarului și, bineînțeles, de prețul de cost ce revine pentru 1 m³ apă epurată.

În cazul complexului industrial amintit, unde emisarul nu poate asigura nici o diluție apelor reziduale evacuate, procedeul de epurare chimică prin tratare cu sulfat feros nu este suficient, din cauza randamentelor relativ mici pe care le asigură.

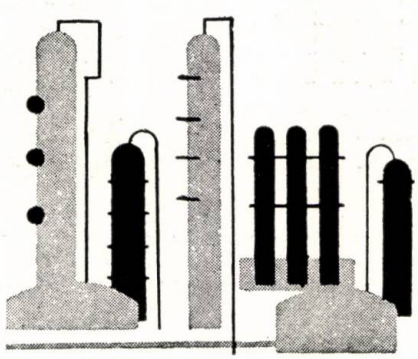
Procedeul de adsorbție pe cărbune activ asigură, în anumite condiții, randamentele de epurare necesare; din cauza complexității instalațiilor, prețul de cost este foarte ridicat.

Procedeul de epurare biologică asigură cel mai bine randamentele necesare protecției emisarului, prețul de cost pentru 1 m³ de apă epurartă fiind de 2,4 ori mai mic decît în cazul procedeului de adsorbție pe cărbune activ.

În cazul studiat, în care, din cauza condițiilor foarte severe impuse pentru protecția emisarului, trebuie asigurată o epurare avansată a apelor reziduale impurificate cu benzen, etilbenzen și stiren (provenite de la instalațiile de fabricare a etilbenzenului și stirenului), s-a propus, pentru aplicare industrială, procedeul de epurare biologică.

Bibliografie

1. Cohen, S. M. În: J. Amer. Water Works Assoc. **49**, nr. 11, noiemb. 1957, p. 1 425.
2. Labine, A. R. În: Chim. Eng. **66**, nr. 17, 1959.
3. Frame, J. D. În: Sewage Industrial Wastes, **31**, nr. 8, 1959, p. 967—981.
4. Bishop, D. F. În: J. Water Pollution Control Federation, **36,2**, 1967, p. 188—203.
5. Sonthemier, H. În: Gas Wassenfach, **107**, nr. **40—41**, 1966.
6. Polihroniade, Al. Absorbția-Adsorbția. Ed. tehnică, București, 1967.
7. Rebhun, M. și Kanfman, W. J. Sanitary Engineering Research Laboratory, SERL Rep. 67—9, 1967, p. 54.
8. Treccani, V. și Bianchi, B. AHI, XII, Congr. Haz. Microbiol, Bologna, 1959, p. 207.
9. Bass, F. D. și Conwag, R. A. În: J. Water Pollution Control, Federation **38**, nr. 6, iun. 1966, p. 935—956.
10. Jalschke, L. În: Hidrocarbon, Processing, **46**, nr. 7, iul. 1967.
11. Dacin, E. În: Petrol și gaze, **XXI**, nr. 10, 1970, p. 606—611.
12. Mălăcea, I. Biologia apelor impurificate, Ed. Academiei R. S. R. 1969 p. 224—230.



Am reținut pentru dumneavoastră...

Industria de îngrășăminte cu azot a R. D. Germane a cunoscut în ultimii ani o puternică dezvoltare. Pînă la începutul anului 1969, industria de azot era concentrată, în ceea ce privește producția de amoniac, numai în două amplasamente, și anume la Leuna și la Piesteritz. Din anul 1969, a fost pusă în funcțiune o nouă instalație de amoniac la Schwedt, pe Oder.

Combinatul de la Leuna, care dispune de numeroase instalații de amoniac, sulfat de amoniu, acid azotic, azotat de amoniu și uree, deține o capacitate totală de amoniac de circa 440 000 t/an. Circa jumătate din această producție este consumată local, restul fiind prelucrat de fabricile de îngrășăminte de la Wolfen, Bitterfeld și Sondershausen, care produc azotat de calciu și amoniu, azotat de potasiu și amoniu, precum și alte îngrășăminte complexe.

În afara celor cinci mari uzine de îngrășăminte cu azot, în R. D. Germană se mai produce sulfat de amoniu, la Zwickau, Dessau-Rosslan, Erkner și Rostock, precum și cianamidă, la Piesteritz și Schkopau.

Deși complexul de la Schwerdt pe Oder trebuia să fie dat în funcțiune în anul 1967, dificultățile întîmpinate au făcut ca parametrii proiectați să fie atinși abia după trei ani. Complexul menționat cuprinde o instalație de amoniac de 139 000 t N/an, furnizată de Humphery și Glasgow pe baza procedeului ICI de reformare cu vapori, o instalație de acid azotic de 305 300 t/an, cu acid de 56%, prin procedeul Grande Paroisse, și o instalație de azotat de amoniu granulat prin procedeul Kaltenbach. Pentru obținerea gazului de sinteză ca materie primă, se folosesc produse petroliere, precum și gaze reziduale de rafinărie, ca, propanul și butanul.

Întrucît au apărut dificultăți la atingerea capacității de producție la linia de amoniac, pentru a putea funcționa instalația de acid azotic și azotat de amoniu s-a recurs temporar la importul de amoniac din R. S. Cehoslovacă și din alte țări.

Producția de îngrășăminte azotoase a R. D. Germane, exprimată în mii t azot, în perioada 1963—1969, este următoarea:

	1963	1965	1967	1969
Total	340	348	336	390,7
din care:				
Sulfat de amoniu	176,5	171,4	160,3	152,6
Azotat de calciu și amoniu	119,5	123,0	119,5	155,5
Uree	0,7	5,4	6,0	33,6
Cianamida de calciu	16,2	17,5	15,8	11,0
Alte îngrășăminte cu azot	4,6	6,9	8,5	8,0
Azotat de amoniu și potasiu	12,7	16,1	15,9	11,0
Îngrășăminte complexe	9,6	8,1	10,0	21,0

Ca urmare a consumului intern în continuă creștere, exportul de îngrășăminte cu azot al R. D. Germane a marcat în ultimii ani o scădere continuă, pînă în anul 1960, cînd, prin darea în funcțiune a unor noi capacități de producție, exportul a crescut simțitor, atingînd 114 mii t N, față de 45 mii t N, în anul 1968. Principalul sortiment de export a fost sulfatul de amoniu, solicitat atît de unele țări socialiste, cît și de India, Pakistan și Egipt, precum și de Grecia și Spania.

Tendința mondială de orientare spre utilizarea unor îngrășăminte cît mai concentrate de tipul ureei s-a manifestat și în organizarea exportului R. D. Germane, care a început încă din anul 1969 să exporte circa 2000 t N sub formă de uree. Importul de îngrășăminte cu azot a crescut în R.D.G. după anul 1964, atingînd un maxim de 156 700 t N în anul 1968. Principalul furnizor al R. D. Germane a fost R. F. a Germaniei, care a livrat azotat de calciu și amoniu, precum și sulfat nitrat de amoniu.

Consumul de îngrășăminte cu azot al R. D. Germane a crescut de la 257 000 t N în anul 1962, la 487 000 t N în anul 1969, în această perioadă principalele sortimente fiind sulfatul de amoniu și azotatul de calciu și amoniu.

Dinamica consumului de îngrășăminte azotoase, exprimată în mii t azot, pe perioada 1963—1969 a fost următoarea:

	1963	1965	1967	1969
Total	289,0	413,8	393,8	487,0
din care:				
Azotat de calciu și amoniu	149,7	224,0	215,2	224,0
Sulfat de amoniu	90,0	108,7	93,8	143,0
Uree	0,7	5,4	12,7	55,0
Sulfat nitrat de amoniu	—	14,0	12,6	—
Cianamida de calciu	18,0	17,5	15,9	11,0
Alte îngrășăminte cu azot	4,6	6,9	9,3	14,0
Îngrășăminte compuse	25,9	37,4	34,3	40,0

Intrarea în producție a noilor instalații de îngrășăminte cu azot la Schwedt pe Oder, începînd din anul 1970, precum și extinderile de capacitate începînd din anul 1969 și la Piesteritz, cu noi linii tehnologice de mare capacitate, vor constitui o treaptă importantă de dezvoltare a producției de îngrășăminte azotoase în R. D. Germană. În cadrul extinderilor menționate, la Pesteritz se prevăd două linii de amoniac, de cîte 1360 t/zi fiecare, și trei linii de uree, de cîte 1050 t/zi fiecare. Cele două instalații de amoniac au fost contractate cu firma Toyo Engineering, folosind tehnologia firmei Kellogg, iar cele trei instalații de uree au fost contractate cu societatea cehoslovacă Tehnoexport, folosind procedeul Stamicarbon. Cele două instalații de amoniac vor folosi ca materie primă gazul metan, ce va fi livrat de către Uniunea Sovietică printr-o conductă a cărei construcție va fi terminată în anul 1973.

Prin realizarea acestor instalații, în anul 1974 capacitatea de producție de amoniac va atinge 738 000 t N/an, iar cea de uree la 458 000 t N/an. Pe baza acestor capacități se apreciază că la nivelul anului 1975 consumul de îngrășăminte azotoase al R. D. Germane va atinge 865 000 t.

În anii viitori, așa cum rezultă din profilul de producție preconizat, ureea va ocupa o pondere tot mai importantă în producția și consumul de îngrășăminte azotoase al R. D. Germane.

Dezvoltarea producției de îngrășăminte chimice aparține unui complex de măsuri menite să asigure o dezvoltare corespunzătoare a producției, agricole. În cadrul programului de dezvoltare a agriculturii, sînt antrenați numeroși specialiști și în activitatea de cercetare, proiectare și dezvoltare. În domeniul îngrășămintelor chimice, de exemplu, se desfășoară ample cercetări atît pe linia perfecționării tehnologiilor existente, cît și pe linia elaborării unor tehnologii noi, pentru fabricarea unor îngrășăminte complexe. În acest sens, trebuie semnalat un nou procedeu de fabricare a îngrășămintelor

complexe, pus la punct recent de Combinatul de construcții și montaj de instalații chimice din Leipzig, în colaborare cu Combinatul de îngrășăminte chimice de la Piesteritz. Noul procedeu constă din atacul fosfaților bruți cu acid azotic și eliminarea ionilor de calciu prin adaos de acid sulfuric, urmată de eliminarea gipsului prin filtrare, neutralizarea filtratului de amoniac, iar apoi granularea fosfatului de amoniu cu adaos de clorură de potasiu, precum și răcirea granulelor. Procedeul descris permite fabricarea unei largi game de îngrășăminte complexe cu un conținut ridicat în P_2O_5 solubil în apă, reducerea consumului de acid sulfuric în atacul fosforitelor, în comparație cu procedeele convenționale, și pierderi foarte mici de P_2O_5 în gipsul filtrat. Îngrășămîntul uzual ce poate fi realizat cu ajutorul acestui procedeu este de tipul $N: P_2O_5: K_2O = 1:0,7:1$, în care solubilitatea în apă a P_2O_5 este de minimum 50%. Mărimea granulelor variază între 1,5 și 4 mm; dimensiunile majorității granulelor variind între 2 și 3 mm.

Gipsul rezultat ca subprodus este de înaltă puritate și poate fi utilizat fie ca materie primă pentru fabricarea acidului sulfuric sau a sulfatului de amoniu, fie ca materie primă în industria materialelor de construcție.

Problemele legate de punerea în funcțiune a noilor instalații de amoniac de mari capacități au constituit obiectul unui amplu referat prezentat de D. L. Mermikides în cadrul Simpozionului internațional asupra economicității producției și distribuției amoniacului, ținut la Londra în septembrie 1970. Din referatul menționat se desprind următoarele aspecte:

— Prin introducerea compresoarelor centrifugale la începutul deceniului trecut s-a realizat o însemnată reducere a investiției specifice, totuși, ea a adus cu sine și următoarele dezavantaje:

— acestea nu se pot aplica la instalații cu capacități sub 600 t/zi;

— eficiența instalației scade brusc, dacă aceasta este folosită la sub 70% din capacitatea nominală;

— presiunea de lucru la sinteză este mai joasă.

Progresele tehnologice realizate în prima jumătate a deceniului trecut în privința reformării hidrocarburilor, eliminării bioxidului de carbon și creșterii presiunii de lucru, la oxidarea parțială, au dus la situația ca în perioada 1969—1970 să fie pus în funcțiune, pe plan mondial, 60 de noi instalații de amoniac cu compresoare centrifugale, dintre care jumătate au fost puse în funcțiune în S.U.A. În prezent, instalații de amoniac de 1000 și 1500 t/zi sînt în exploatare curentă și, teoretic, este posibilă realizarea de instalații cu capacități și mai mari.

Întrucît în ultimii ani, investițiile au crescut foarte mult, iar cheltuielile pentru pornirea lor și întreținerea instalațiilor s-au dovedit mult mai mari decît cele calculate anticipat, în timp ce prețul de vînzare a amoniacului nu a crescut, ci a scăzut, ca urmare a excedentului de capacitate, rezultă că cheltuielile legate de punerea în funcțiune a noilor instalații au devenit o problemă din ce în ce mai acută.

Conform unor studii recent efectuate, se apreciază că cheltuielile legate de darea în funcțiune a unei instalații de amoniac de 1000—1400 t/zi variază între 2 și 30% din costul instalației la limita bateriei, în funcție de următorii factori:

— dacă procedeul este nou sau cunoscut de personalul însărcinat cu exploatarea instalației;

— dacă utilajele sînt noi pentru personalul instalației sau pentru constructorul de utilaje.

— dacă personalul are experiența în funcționarea și întreținerea instalației;

— gradul de dependență a instalației de altă instalație;

— numărul de secții independente ale instalației, respectiv numărul de secții care pot lucra independent.

În ceea ce privește perioada de dare în funcțiune, aceasta este apreciată între 10 și 85% din timpul total de construcție, în funcție de aceiași factori.

În instalațiile de capacități mici construite pînă în anul 1965, instalațiile de putere și cele de proces erau independente și divizate în mai multe linii paralele. În prezent, instalațiile de putere sînt integrate în cele de proces, pentru reducerea costurilor de fabricație, dar în aceste condiții flexibilitatea instalației a scăzut.

Economicitatea operațiilor de punere în funcțiune a noilor instalații depinde de intensitatea colaborării dintre beneficiar, întreprinderea de montaj, construcția de utilaje și proiectant.

În funcție de calificarea personalului timpul total pentru punerea în funcțiune a trei instalații identice din punctul de vedere al utilajelor și tehnologiei este următorul:

	Personalul fără experiență	Personalul cu experiență	Personalul cu multă experiență
Durata de punere în funcțiune, luni	14	5	1,5

La darea în funcțiune a unor instalații mari de amoniac recent construite au apărut unele probleme, și anume:

În cazul instalației *A* cele mai mari dificultăți au apărut datorită proiectelor, care au prevăzut un grad foarte avansat de recuperare a aburului și a energiei. La această instalație orice defect minor al unui utilaj sau orice pierdere de presiune a dus la oprirea întregii instalații. În timpul probelor, a avut loc o explozie, urmată de un incendiu în secția de separare a amoniacului din bucla de sinteză, care a fost atribuită proiectului greșit al vasului de înaltă presiune. Alte defecțiuni au apărut ca urmare a utilajelor necorespunzător executate.

Instalația B, la care probele tehnologice au avut loc la începutul anului 1967, a intrat în funcțiune în luna august a aceluiaș an. În afara unor avarii minore, instalația a fost dată în funcțiune cu 70% din capacitate, în primul an, 80—85%, în al doilea an, iar ocazional lucrează 100% din capacitatea nominală. Atît contractantul, cît și operatorii au avut multă experiență. La turbina compresorului pentru gazul de sinteză au apărut unele deficiențe din care cauză a trebuit înlocuită, și la două recuperatoare de căldură, care produceau abur supra încălzit. După remediere nu au mai apărut alte avarii.

Instalația C a fost pusă în funcțiune la mijlocul anului 1968, cu circa 6 luni după termenul planificat. Decalajul a rezultat din avarii apărute la utilaje, determinate, în principal, de condițiile impuse de proiectant. Generatorul de abur nu a corespuns testelor codului pentru recipiente sub presiune ale țării respective. În timpul probelor, au apărut fisuri pe peretele vasului. Deși ele au fost acoperite cu sudură, vasul nu a fost acceptat. Cele mai mari greutăți au apărut la turbina de acționare a compresorului, care a fost greșit construită și a început să vibreze. Numeroase opriri au apărut și datorită unor avarii minore la alte utilaje.

Instalația D, pusă în funcțiune în luna mai 1967, a început să producă amoniac după 23 de zile, datorită experienței constructorului, în special în ceea ce privește materialele de execuție și, în cadrul acestora, a migrației siliciului și a potasiului. De aceea, s-a prescris folosirea la această instalație a unor materiale cu un conținut redus de siliciu, nu numai la căptușirea reformerului secundar, ci și la execuția conductei de legătură dintre reformerul primar și secundar.

Au apărut mici avarii mecanice la schimbătoarele de căldură și la unele pompe, în special la pompa de alimentare cu fracțiunile petroliere utilizate ca materii din instalația de desulfurare la reformerul primar, defecțiuni puse, însă, pe seama condițiilor prea severe de funcționare (40 at și 180°C). Turbinele compresoarelor au avut defecțiuni și a trebuit să fie înlocuite, ca și în instalația C. De asemenea au apărut dificultăți la instalația Vetrocoke, de spălarea bioxidului de carbon, unde în interiorul scruberelor au apărut fisuri adînci, care au accelerat fenomenele de coroziune, datorită prescrierii unor materiale de execuție necorespunzătoare.

Instalația E, pusă în funcțiune în trim. IV 1968, a avut mari întîrzieri, datorită defecțiunilor apărute la compresorul de aer. După patru luni de operare, instalația a fost oprită, datorită scăpărilor din țevile recuperatorului de căldură, amplasat după reformerul secundar. După remediere și punerea în funcțiune, o greșeală de operare a oprit din nou instalația pentru două săptămîni. Practic s-au evacuat gazele din reformerul secundar, fără să se alimenteze cu aer proaspăt, ceea ce a dus la o creștere bruscă a temperaturii, care a aglomerat nichelul de pe suportul de catalizator. O nouă oprire a fost determinată de o avarie a compresorului, ca urmare a spargerii unei palete. Ventilele au constituit de asemenea o sursă de avarii.

În instalația F, cu o capacitate de producție de peste 1000 t/zi, au apărut dificultăți, la reformare, datorită migrării silicei și potasiului din materialele de execuție. Mici avarii au apărut și la instalațiile de recuperare a căldurii.
Instalațiile construite pînă în anul 1950 aveau reformerele secundare căptușite cu cărămizi de silice, dar recuperatorul de căldură montat după reformere se umple cu un depozit care aparent conținea compuși ai siliciului. Înlocuirea cărămizilor de silice cu cărămizi de alumină a rezolvat această problemă.
Majoritatea constructorilor de instalații de amoniac precizează că operarea acestora impune un personal foarte bine specializat. Operațiile de întreținere și de revizie planificate periodic trebuie făcute cu rigurozitate, pentru a se evita avariile. Întrucît majoritatea utilajelor sînt montate în instalație în unicat, orice avarie, la oricare dintre ele, implică oprirea întregii instalații. Acest lucru este în special valabil la secția de compresoare, unde, în cazul avariei unui singur compresor centrifugal, căderea instalației este de 100%, în timp ce la o instalație similară, echipată cu compresoare cu cilindrii opuși, în cazul avariei unui compresor reducerea de producție este de 15%.
Pentru anumiți contractori, care nu au avut suficientă experiență în proiectarea instalațiilor energetice, circuitele de presiune înaltă le-au creat dificultăți, în special datorită unor suduri necorespunzătoare la recuperatoarele de căldură montate după reformerele primare și secundare. Posibilități de avarii frecvente au apărut și la secția de compresoare.
Avarii minore la pompe și la aparatele de măsură și control pot fi acceptate ca normale.
Referatul se ocupă de determinarea cheltuielilor de fabricație a celor șase instalații analizate (A... F), în ipoteza că instalațiile funcționează peste 330 de zile/an și că volumul cheltuielilor fixe reprezintă 20% din volumul total al investițiilor, cheltuieli ce provin din următoarea structură:

depreciere 10%
dobînzi 3,6%
cheltuieli de întreținere 5%
taxe și asigurări 1,4%

Costul tonei de amoniac pe fiecare din cele șase instalații descrise, exprimat în dolari, este următorul:

	INSTALAȚIA					
	A	B	C	D	E	F
Capacitate NH_3, t/zi	900	1000	900	1900	1500	1100
Costul instalației, mil. $	19,0	15,3	14,5	14,5	22,0	20,0
Costuri variabile:						
— gaze naturale	13,19	11,55	14,53	15,26	10,92	—
— produse petroliere	—	—	—	—	—	10,68
— utilități	3,0	1,46	2,25	2,25	2,25	11,01
— manoperă	0,60	0,47	0,43	0,43	0,38	0,35
Total construcții variabile	16,79	13,48	17,21	17,94	13,45	22,04
Costuri fixe: 20% din investiții	11,30	9,06	10,05	10,05	9,18	11,35
Amortizare 15% din investiții	8,47	6,79	7,55	7,55	6,88	8,50
Total	36,56	29,33	34,81	35,54	29,51	41,89

Din analiza acestor cifre rezultă că oprirea instalației pentru o singură zi duce la pierderi de 16 000—22 000 dolari pentru a acoperi numai costurile fixe și cele de manoperă, fără a mai lua în considerare penalizările impuse de furnizorii de materii prime pentru neprelucrarea acestora sau cele impuse de consumatorii de amoniac, pentru nelivrare.

În această situație, problema-cheie a liniilor de capacități mari o constituie riscul opririi compresoarelor centrifugale pe perioade mari, în cazul avarierii acestora. Experiența acumulată, însă, în ultimii ani și îmbunătățirile aduse instalațiilor fac ca în prezent liniile de 1000 t/zi amoniac să fie acceptate de majoritatea beneficiarilor. Astfel de linii trebuie puse în funcțiune la parametrii contractați în minimum șase luni.

Tehnologia de fabricare a polifosfatului de amoniu a cunoscut în ultimii ani o serie de îmbunătățiri, menite să reducă prețul de cost al acestui produs. Primele instalații pentru fabricarea polifosfatului de amoniu experimentate de TVA începînd din anul 1963, foloseau ca materii prime amoniacul și acidul superfosforic, obținînd un îngrășămînt solid sau sub formă de suspensie. În ultimii ani, cercetările axate pe reducerea prețului de cost al fosfatului de amoniu au permis să se renunțe la acidul superfosforic și să se folosească, în locul acestuia, acidul fosforic obținut pe cale umedă, concentrarea acestuia avînd loc pe seama căldurii de neutralizare rezultate la tratarea acestuia cu amoniac. Procedeele mai răspîndite pentru obținerea polifosfatului de amoniu sînt următoarele:
Procedeul Poly-Actor, pus la punct de societatea Ferguson din Dallas, care produce atît îngrășăminte lichide de tipul 10—34—0, cît și îngrășăminte în suspensie sau solide. Din datele publicate rezultă că procedeul este rentabil pentru instalații de 10 t/h, putîndu-se de asemenea realiza și în instalații de 5 și 20 t/h. În acest procedeu, acidul fosforic industrial de 54% este introdus continuu în reactor împreună cu amoniacul anhidru, la temperaturi ridicate. O răcire rapidă a masei de reacție, la ieșirea acesteia din reactor, duce la un polifosfat de amoniu obținut în stare topită, care prezintă caracteristici bune de depozitare, chiar dacă conținutul de fier, aluminiu, magneziu și alte impurități în acidul fosforic folosit ca materie primă, este ridicat. Căldura de reacție degajată în timpul neutralizării permite menținerea unei temperaturi între 105 și 115°C. Acidul fosforic utilizat poate proveni atît din fosfați calcinați, cît și din roci fosfatice brute, produsul finit putînd ajunge pînă la compoziția de 12—63—0, cu peste 60% din fosfați sub formă de polifosfatite.
Compoziția uzuală a acidului fosforic utilizat în acest procedeu este următoarea (%):

P_2O_5	54,28
Substanțe solide	0,64
Fe	1,79
Al	1,07
MgO	0,64
Ca	0,10
Greutate specifică	1,73

Problemele de coroziune, de spumare, de superamonizare și de depozitare au fost rezolvate, afirmîndu-se că suspensia cu compoziția 11—37—0 are cele mai bune proprietăți de depozitare. Din calculele făcute rezultă că, aplicînd acest procedeu într-o instalație de 10 t/h, cheltuielile de industrializare, respectiv costul manoperei și al utilităților, precum și al celorlalte costuri fixe nu depășesc trei dolari pe tonă. Prima instalație pe acest procedeu, cu o capacitate de producție de 5 t/h, a fost pusă în funcțiune la mijlocul anului 1969.
Procedeul Swift, a fost aplicat industrial din anul 1966, pe bază de acid fosforic obținut pe cale umedă, după cercetări eșalonate de-a lungul mai multor ani în fază pilot. A doua instalație, pusă în funcțiune în anul 1968, are o capacitate de producție de 7 t/h îngrășămînt de tip 12—40—0, sub formă de suspensie, sau de pînă la 20 t/h suspensie de tip 5—15—30. Caracteristic acestui procedeu este reactorul, un tub Venturi în formă de T în care acidul fosforic este absorbit de un curent de amoniac sub formă de gaz, amestecul de reacție fiind apoi trecut printr-o conductă de oțel inoxidabil, de 2,5 pînă la 3,6 m lungime. Acidul fosforic este introdus preîncălzit în reactor. La capătul conductei menționate se evacuează continuu polifosfatul de amoniu topit, care se introduce într-un rezervor din care se evacuează aburul format prin neutralizare. Gradul de polimerizare a fosfatului depinde de temperatura din reactor. Este necesară o temperatură de circa 300°C, pentru a se obține un grad de polimerizare de circa 60%. Din punctul de vedere al bilanțului energetic, cel mai avantajos acid apare cel de 60—62% P_2O_5, care se poate obține prin concentrarea acidului de 54%, cu o

creştere a preţului acestuia cu 3—4%, decît să se amestece acidul fosforic de 54% cu acid superfosforic.
În timpul depozitării polifosfatului de sodiu în rezervorul din care se elimină apa şi în care produsul se află sub amestecare continuă, produsul este răcit la sub 90°C, prin recircularea produsului printr-un circuit de răcire. Procesul fiind continuu, durata de şedere a polifosfatului în acest rezervor este de sub o secundă, perioadă în care nu este posibilă depunerea unor produse insolubile.
Procedeul Swift este aplicabil pentru fabricarea de îngrăşăminte solide, lichide sau în suspensie, cu următoarele compoziţii: 10—34—10; 12—40—0; 3—10—30; 15—15—15, pentru îngrăşămîntul tip 12—40—0 consumurile specifice pe tonă sînt următoarele:

acid fosforic	0,645	kg
amoniac	0,150	kg
argilă	0,02	t
apă de proces	0,190	m^3
apă de răcire	50	m^3
energie electrică	16	kWh

Procedeul Gardinier, pus la punct de firmele Gardinier şi Kaltenbach din Franţa, permite fie obţinerea de îngrăşăminte solide granulate, complet solubile în apă, fie îngrăşăminte lichide de tipul 10—34—0, care servesc la prepararea altor sortimente de îngrăşăminte lichide cu temperaturi foarte coborîte de cristalizare, avantaj important în manipularea şi depozitarea îngrăşămintelor lichide. Prima instalaţie industrială pe baza acestui procedeu a fost construită la Mont Notre Dame, cu o capacitate de producţie de 50 t/zi soluţie de tip 10—34—0, pornind de la un acid fosforic de 54%.
Procedeul Gardinier constă din preîncălzirea acidului fosforic de 54% P_2O_5 obţinut pe cale umedă, într-un schimbător de căldură, înainte de a fi introdus în scruberul în care are loc, în contracurent, absorbţia amoniacului rezidual nereacţionat în reactor. Acidul fosforic ajuns la baza scruberului trece printr-o fază de polimerizare iniţială şi se concentrează pe seama căldurii de neutralizare, vaporii de apă fiind evacuaţi pe la partea superioară a scruberului într-un condensator de amestec.
Acidul fosforic concentrat, ce se evacuează pe la baza scruberului este introdus într-un reactor, în care este pus în contact cu amoniacul sub formă de gaz. Căldura de neutralizare din reactor ridică temperatura masei de reacţie la circa 240°C, condiţii în care acidul fosforic de 50—55% polimerizează. Vaporii supraîncălziţi ce se evacuează din reactor împreună cu excesul de amoniac sînt introduşi în scruber.
Pentru prepararea de îngrăşăminte lichide, polifosfatul de amoniu rezultat din reactor este introdus într-un rezervor în care este dizolvat în apă, în care se adaugă o cantitate suplimentară de amoniac, pentru obţinerea unei soluţii de tipul 10—34—0. În acest rezervor se pot adăuga şi alte îngrăşăminte, ca: clorură de potasiu, uree sau azotat de amoniu.
Pentru prepararea de îngrăşăminte solide polifosfatului de amoniu rezultat din reactor în stare topită i se adaugă azotat de amoniu şi clorură de potasiu, în cantităţi care să permită pomparea şi granularea amestecurilor. Prin adăugarea de azotat de amoniu în fosfatul de amoniu rezultat din reactor, viscozitatea amestecului se micşorează. Amestecul de produse în stare fluidă este introdus într-un turn de granulare, din care granulele sînt evacuate cu ajutorul unui transportor la un sortator, de unde pulberile sînt reintroduse în circuit, iar granulele mari răcite într-un răcitor de tip pat fluidizat şi apoi acoperite cu argilă sau kiselgur şi trimise la depozit.
Consumurile specifice de materii prime pentru o tonă de P_2O_5 introdusă prin procedeul descris sînt următoarele, în cazul fabricării unui polifosfat de amoniu de tipul 12:60:0;

— acid fosforic exprimat în 54% P_2O_5	1,850	kg
— amoniac anhidru	245	
— apă deionizată pentru scrubăr, pentru îngrăşăminte lichide	735	l
— apă de răcire	8	m^3
— energie electrică	20	kWh
— căldură	200 000	kcal
— cantitatea de polifosfat de amoniu rezultată	1665	kg

Pentru îngrăşămintele lichide de tipul 10—34—0 pentru o tonă de P_2O_5 introdusă consumurile specifice sînt următoarele:

amoniac anhidru	115	kg
apă de răcire	4	m^3
energie electrică	10	kWh
soluţie 10—34—0 rezultată	2 940	kg

Pentru îngrăşămintele solide de tip 18—18—18, pentru o tonă de P_2O_5 introdus consumurile specifice sînt următoarele:

azotat de amoniu	2300	kg
clorură de potasiu (60% K_2O)	1660	kg
agenţi de acoperire	60	kg
combustibil pentru acoperire	50	kg
abur (13 at)	0,85	t
energie electrică	75	kWh
îngrăşămînt 17, 8:17,8:17,8 rezultat	5800	kg

Procedeul TVA, care permite obţinerea de îngrăşăminte în suspensie, de tipul 11—37—0 şi 12—40—0, din acid fosforic obţinut pe cale umedă, include, de asemenea, un reactor de tip tub Venturi în formă de T, ca şi în procedeul Swift. Produsele de reacţie sînt introduse apoi într-un vas din care are loc separarea vaporilor de apă şi a amoniacului nereacţionat, de polifosfatul de amoniu format sub formă de topitură. Cercetări mai recente axate pe reducerea spumării, a viscozităţii topiturii şi a consumului de energie necesar amestecării au determinat comasarea tuturor operaţiilor într-un singur reactor de tip scruber, în care pe la partea superioară este pulverizat acidul fosforic tehnic cu 52—54% P_2O_5, preîncălzit la 135°C, iar pe la mijloc vaporii de apă şi amoniacul nereacţionat de la separator. Acidul fosforic parţial amonizat, evacuat pe la partea inferioară, este trimis într-un reactor în formă de T, unde este contactat cu amoniac gaz la temperatura de 225°C. În aceste condiţii, în medie 2/3 din amoniacul introdus este fixat de acidul fosforic, excesul nereacţionat împreună cu vaporii de apă rezultaţi separîndu-se de polifosfatul de amoniu format într-un separator, din care acest produs este evacuat sub formă de topitură anhidrică, ce poate fi transformată fie în soluţie, fie în granule. Vaporii de apă împreună cu amoniacul nereacţionat sînt introduşi în scruber, care este menţinut în astfel de condiţii termice încît vaporii de apă să nu condenseze, astfel încît ei sînt evacuaţi pe la partea superioară a scruberului. Pentru a se evita formarea în cantităţi excesive de fosfaţi insolubili în citraţi, fenomen frecvent în fabricarea fosfatului de amoniu, atunci cînd se porneşte de la acid fosforic obţinut pe cale umedă, timpul de contact în reactorul în formă de T trebuie să fie minim. Eliminarea spumării, fenomen ce apare de asemenea frecvent în cazul folosirii pentru fabricarea acidului fosforic din roci necalcinate, a fost rezolvată prin folosirea separatorului legat de reactorul în formă de T. Instalaţia-pilot construită pentru experimentarea acestui procedeu a fost confecţionată din oţel inoxidabil, în aceste condiţii apărînd o serie de probleme de coroziune care au determinat experimentarea carbonului, a teflonului, şi a tantalului pentru anumite faze de lucru. Din experimentările efectuate a rezultat că polifosfatul de amoniu în stare topită este mai corosiv decît acidul fosforic preîncălzit sau cel parţial neutralizat, rezultat din scruber. De asemenea, s-a observat că procesele cele mai acute de coroziune apar la pornirea şi oprirea instalaţiei, şi nu în timpul funcţionării acesteia. O altă constatare poate şi mai interesantă este faptul că acidul fosforic de furnal este mai corosiv decît cel pe cale umedă, dîndu-se explicaţia că prezenţa fierului în acesta din urmă ca impuritate ar constitui un inhibitor de coroziune. Cu ajutorul polifosfatului preparat pe această cale s-au fabricat suspensii de tipul 11—37—0 şi 12—40—0.
În ceea ce priveşte fabricarea de îngrăşăminte lichide au apărut unele greutăţi. Astfel, îngrăşămîntul lichid 10—34—0 nu este stabil, depunînd după o bucată de timp relativ scurtă un sediment fin, insolubil în apă, care după analiză s-a dovedit a fi un complex fosfatic conţinînd magneziu, aluminiu, amoniac şi fluor. Pentru a preveni această precipitare, se adaugă în masă mici cantităţi de argilă.
De asemenea, din polifosfatul de amoniu preparat prin procedeul TVA s-a fabricat şi un produs granulat cu proprietăţi satisfăcătoare, dar procesul de granulare este greoi. Îmbunătăţirea acestuia se poate realiza prin reducerea gradului de conversie a polifosfatului la numai 20—30 V, pe această linie cercetările continuînd şi în prezent.

La Humen, în estul Slovaciei, este în construcţie o instalaţie ce va produce anual 5 400 t fibre de nailon. Fabrica, numită Chemlon 7, costă 512 mil. coroane, construcţia ei fiind prevăzută pe o perioadă de doi ani. Echipamentul şi tehnologia au fost cumpărate de la societatea Dutch Akzo.

★

În Spania, în cadrul complexului petrochimic de la Taragona, a început să producă fabrica de oxoalcooli, cu o capacitate de 26 000 t/an, construită în colaborare cu B.A.S.F.
În cursul acestui an, au mai fost date aici în folosinţă încă alte două instalaţii, şi anume: una de 30 000 t/an plastifianţi şi a doua de 15 000 t/an anhidridă ftalică.
Cele trei instalaţii folosesc materie primă din ţară.

★

La Speyer, Republica Federală a Germaniei, a intrat în funcţiune o fabrică de negru de fum cu o capacitate anuală de 25 000 t/an construită de Ashland Chem G.m.b.H.
Investiţiile au fost de 8,5 mil. dolari, din care 1 mil. reprezintă instalaţiile pentru reducerea poluării.

★

Societatea japoneză Toatsu Chemicals-Tokyo a pus la punct un nou procedeu pentru obţinerea îngrăşămintelor compuse cu uree, cunoscut sub numele de procedeul Melt Oil Cooling (M.O.C.). Studiile, începute în anul 1964 la fază de laborator, au condus la construirea unei staţii-pilot cu o capacitate 0,5 t/h în care s-au determinat toţi parametrii de inginerie şi tehnologici necesari realizării unei fabrici industriale.
Procedeul se bazează pe dispersarea uniformă, a unei topituri formată din: uree, fosfaţi de amoniu şi săruri de potasiu, într-un lichid de răcire, cu formarea granulelor sferice şi uniforme.
Caracteristica procedeului M.O.C. constă în folosirea unui rezervor cu ulei, pentru perlarea produsului concomitent cu răcirea lui. În felul acesta se elimină întregul sistem de răcire-uscare, necesar în procedeele obişnuite. De aici, reduceri importante ale investiţiilor, care ajung pînă la 20—30%, în funcţie de materiile prime folosite. De asemenea se fac economii importante la utilităţi şi manoperă ca urmare a cantităţii de retur mult redusă (0,18 pe unitatea de produs).
Materiile prime folosite sînt: uree, amoniac, acid fosforic sau fosfat monoamoniacal şi sînt săruri de potasiu.
Produsul finit se prezintă sub formă de granule perfect sferice, cu 0,5—0,8% umiditate şi foarte rezistente.
Cantitatea de ulei reţinută este de 0,6% şi aceasta reduce aglomerarea granulelor.
Tipurile de îngrăşăminte ce se pot fabrica după procedeul M.O.C. sînt: 18—18—18; 17—21—17; 28—28—0; 25—30—0; şi 25—0—25.

★

O nouă instalaţie pentru obţinerea fibrelor sintetice de tip nailon, cu o capacitate de 3000 t/an, a intrat în funcţiune în Ungaria în cadrul combinatului de la Nyergesujfalu. O treime din produsul finit se va utiliza intern, o treime se va livra Austriei în contul materiilor prime ce se aduc de aici, iar restul este destinat Poloniei, pentru a compensa importul de fibre poliesterice.
Fabrica lucrează după procedeul S.N.I.A. Viscosa.
În cadrul aceluiaşi complex, se montează în cooperare cu firma austriacă O.S.W.-Linz, şi o instalaţie de 4 600 t/an acrilonitril.

★

Fabrica de îngrăşăminte nitrofosfatice de la Samsun, Turcia, urmează ca, pînă în mai 1973, să-şi dubleze capacitatea de fabricaţie, ajungînd astfel la 440 000 t/an.
Investiţiile, care se ridică la 195 mil. lire turceşti, se vor realiza de către firma vest-germană dr. A. Zieren, care a construit şi prima linie de fabricaţie.

★

În Irlanda de Nord, la Maydown, se investesc 7 mil. lire pentru extinderea fabricii de fibre acrilice de tip Orlon. Darea în funcţiune va avea loc în anul 1973, construcţia şi montajul efectuîndu-se în circa doi ani.
În cadrul aceluiaşi complex se mai fabrică şi alte produse, ca: fibre Lycra, cauciuc sintetic tip Neopren, izocianaţi şi altele.

★

În insula Hokkaido, Japonia, se construieşte o fabrică de acid sulfuric, cea mai mare din această ţară, cu o capacitate zilnică de 1300 t, pe o singură linie de fabricaţie. Aceasta va aplica procedeul Parson, cunoscut sub denumirea de dublu contact/dublă absorţie (DC/DA), ce permite un randament de 99,9% şi un conţinut de SO_2 în gazele reziduale de 100 p.p.m.
Contractul privind ingineria şi construcţia este de 2,65 mil. dolari.
Gazele de SO_2 se vor obţine prin arderea piritelor cu arsen, urmată de recuperarea căldurii, arsenului şi apoi o răcire adiţională înainte ca acestea să intre în procesul de fabricaţie propriu-zis.

★

În Austria, la Linz, firma O.S.W. a dat în funcţiune o nouă instalaţie pentru obţinerea erbicidelor. Acestea sînt derivaţi ai acizilor fenoxiacetic şi propionic, ca, de exemplu, triclorfenoxiacetic. Produsele comercializate sub denumirea de „Dicopur", „Dicopur M" şi „Lignopur", se fabrică după un procedeu propriu.
Investiţiile s-au ridicat la 60 mil. şilingi, din care 10% reprezintă valoarea necesară pentru purificarea apelor reziduale şi a aerului, în vederea reducerii la minim a poluării.

★

În Polonia, la Gdansk, a început să producă prima fabrică de superfosfat triplu cu o capacitate anuală de 297 000 t şi una de acid fosforic de mare capacitate, şi anume 110 000 t/an P_2O_5, lucrînd după un procedeu propriu asemănător cu procedeul Prayon. Instalaţia de superfosfat triplu granulat este proiectată de Dorr-Oliver.
Pînă în anul 1975, în cadrul aceluiaşi combinat urmează să se construiască şi o instalaţie de îngrăşăminte complexe NPK, foarte concentrate.

★

La Rijeka, Iugoslavia, a intrat în funcţiune un complex chimic pentru extracţia şi fracţionarea produselor aromatice, construit de societatea S.N.A.M. Progetti.
Instalaţia de fracţionare are capacitatea anuală de 70 000 t benzen, 70 000 t toluen şi 12 000 t etilbenzen.
Instalaţia de fracţionare se bazează pe procedeul Shell Sulfolane şi foloseşte ca materie primă gazolina.
Produsele finite, în principal, se vor exporta şi numai o mică cantitate se va utiliza intern.
Investiţiile au fost de 7 000 mil. lire italiene (11 mil. dolari).

★

O a treia fabrică de acid sulfuric, cu o capacitate anuală de 150,000 t, se construieşte în cadrul complexului Bor Metallurgical, lîngă Belgrad. Ca materie primă se va utiliza gazele de SO_2 de la topitoria de cupru.
În total, cele trei instalaţii vor fabrica 500 000 t/an H_2SO_4, pentru instalaţiile de îngrăşăminte de la Prahova şi Novi Sad.

★

În primele şase luni ale anului 1971, în Uniunea Sovietică s-au produs 30,1 mil. t îngrăşăminte fizice, (7,2 mil. t substanţă activă) cu 15% mai mult decît în aceeaşi perioadă a anului precedent.
Substanţele pentru protecţia plantelor au totalizat 79 600 t substanţă activă.
Producţia de sodă calcinată şi caustică a crescut, de asemenea, ajungînd la 1 869 000 t, respectiv 1 008 000 t.
Acidul sulfuric a crescut cu 7%, atingînd astfel 6 224 000 t materiale plastice şi răşinile sintetice au înregistrat cea mai mare creştere, de 13%, însumînd 915 000 t, în timp ce fibrele sintetice au ajuns la 330000t.
Producţia de detergenţi a crescut cu 7%, ajungînd la 248 000 t.
În această perioadă a intrat în funcţiune o serie de noi fabrici, astfel: instalaţia de amoniac din cadrul Complexului de îngrăşăminte de la Ionava-Lituania; azotat de amoniu şi amoniac la Combinatul Navoi-Uzbekistan; ureea, la Combinatul chimic de la Grodno; acid sulfuric la Konstantinovka; îngrăşăminte cu azot la Rovensk; Combinatul chimic de la Sumy-Ucraina; sodă caustică la Combinatul chimic Novomoskovsk şi fibre chimice în cadrul Complexului de la Mogilievsk-Bielorusia.

★

Pentru fabricile de amoniac ce se construiesc în India, la Ramagundam şi Talcher, Cehoslovacia va furniza instalaţiile de producere a oxigenului, necesar obţinerii gazului de sinteză, prin oxidarea parţială a prafului de cărbune cu oxigen şi vapori de apă.
Fiecare instalaţie va avea o capacitate de 40 000 m^3/h oxigen gazos.
Amoniacul, în cantitate de 300 000 t/an pentru fiecare instalaţie, va fi convertit în întregime în uree.

★

O nouă fabrică de acid fluorhidric urmează să se construiască în Mexic, la Matamoros. Aceasta va avea o capacitate de circa 70 000 t/an şi se realizează în colaborare cu firma Du Pont, care are experienţă în acest domeniu.
Investiţiile vor începe la sfîrşitul acestui an şi vor dura trei ani.
O parte importantă din produsul finit se va exporta în S.U.A.

★

Pentru a face faţă necesarului mereu crescînd de metionină utilizat pentru nutriţia animalelor, societatea Degussa a hotărît construirea unei fabrici pentru producerea acestui aminoacid.
Capacitatea va fi de 24 000 t/an DL metionină, putînd uşor fi extinsă la 38 400 t/an.
Simultan cu această investiţie, Degussa va dezvolta, de asemenea, în cadrul complexului de la Vesseling, producţia de metil mercaptan, necesar ca materie primă.
Intrarea în funcţiune va avea loc la jumătatea anului 1973.

★

În Spania, în cadrul Complexului chimic pentru obţinerea sărurilor cu fluor, a intrat în funcţiune o fabrică de acid fluorhidric, cu o capacitate anuală de 18 000 t, utilizînd ca materie primă fluorura de calciu. Fabrica este construită în colaborare cu firma Bayer. Aici se mai produc anual 7000 t fluorură de aluminiu, 15 000 t criolită şi încă alte multe săruri cu fluor.
Este prevăzut ca într-un viitor apropiat producţia să crească la 28 000 t/an acid fluorhidric şi 15 000 t/an fluorură de aluminiu.

★

Pînă în 1980, producţia de etilenă a Italiei se va tripla şi va ajunge la 4,4 mil. t. Aproape jumătate din noile capacităţi vor fi amplasate în Sicilia. Investiţiile în noile unităţi de cracare cu vapori sînt estimate a ajunge în perioada 1971—1980 la 7 bilioane dolari. Producţia de etilenă a Italiei a fost în 1970 de 1,6 mil. t şi va ajunge în 1973 la circa 2 mil. t.

★

La Kalol, în statul Gujarat din India, se construieşte un mare combinat de îngrăşăminte chimice. Fabrica de amoniac de 910 t/zi se realizează în colaborare cu firma M. W. Kellogg, care răspunde de proiectare, inginerie, procurarea utilajelor principale şi darea în producţie.
Fabrica de uree, cu o capacitate de 1 200 t/zi, cea mai mare din India, se construieşte de către societatea Humphreys-Glasgow.
Intrarea în funcţuine va avea loc în 1974.
Investiţiile sînt evaluate la 33 mil. dolari, din care 20 mil. reprezintă contractul cu Humphreys.

★

În Anglia, la Anglesey, a fost dată recent în funcţiune o fabrică pentru obţinerea aluminiului pudră, cu o capacitate anuală de 5000 t, cu un grad înalt de automatizare. Utilajul principal îl constituie atomizorul, în care aluminiul, la o temperatură mai mare decît punctul de topire, vine în contact cu gazele de presiune mare. Duza de pulverizare este special construită, încît să se poată obţine un produs cu spectru granulometric în limite strînse, uşor de realizat şi controlat.
Consumul de aluminiu pudră în Europa este de 30 000 t/an, din care 9000 t/an se folosesc în Anglia. Acesta se utilizează în industria metalurgică, la extracţia cromului şi a vanadiului din minereuri, în industria chimică, la fabricarea alcoolului din etilenă. De curînd, o utilizare foarte importantă şi de perspectivă o constituie procedeul BSC de acoperire a oţelului cu un strat de praf de aluminiu, ce conferă acestuia o rezistenţă sporită la coroziune la temperatură ridicată.
Experimentată în pilot, cu bune rezultate, această metodă de acoperire cu aluminiu pudră se aplică la scară industrială în cadrul uzinei de la Shotton.

★

În Mexic, la Apodaca, se construieşte o fabrică de acid fluorhidric care va aplica procedeul Buss, cu o capacitate anuală de 35 000 t.
Investiţiile sînt apreciate la 20 mil. dolari şi urmează să fie gata în 1973.

★

Fabrica de bioxid de titan de la Le Havre, Franţa, urmează să se extindă pînă la sfîrşitul anului 1974 prin construirea a două linii identice de fabricaţie, cu o capacitate de 20 000 t/an fiecare. Ambele linii vor aplica procedeul cu acid sulfuric.

★

În Bulgaria, în cadrul complexului petrochimic de la Burgas, este planificată realizarea unei fabrici de polietilenă de densitate joasă, unde se şi produc anual 250 000 t etilenă, folosită ca intermediar.
Investiţiile se realizează în colaborare cu firma Sim-Chem şi aplică procedeul ICI de presiune mare.

★

În Iugoslavia, la Pancevo, a început construcţia unui complex petrochimic, ce urmează să intre în funcţiune în 1974. Aici se vor produce anual 150 000 t etilenă, 100 000 t clorură de vinil, 50 000 t polietilenă şi circa 30 000 t cauciuc sintetic.
Investiţiile sînt evaluate la 54 mil. dolari.

★

În Polonia, în cadrul combinatului de la Tarnow, s-a studiat şi s-a pus la punct, într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de 6 t/an, un nou procedeu pentru fabricarea politetrafluoretilenei, numită Tarflen.
Pe baza unui studiu privind necesarul intern şi pentru export, urmează să se decidă capacitatea instalaţiei ce se va construi.
Consumul intern este în prezent, de 20 t/an, urmînd să ajungă în 1980 la circa 500 t/an.
În momentul de faţă, acidul fluorhidric ca materie primă se importă din Anglia, la un preţ de 32—35000 zloţi/t.
Pe baza experimentărilor de pilot, produsul finit va costa 3000—4000 zloţi/kg.

★

În Bulgaria, la Burgas, se construieşte, cu ajutorul tehnic şi material al Uniunii Sovietice, o fabrică de polizopren cu o capacitate de 60 000 t/an.
Atît pentru polimer, cît şi pentru monomer, Uniunea Sovietică dispune de un procedeu propriu, care porneşte de la formaldehidă şi izobutenă.
Colaborarea în sectorul chimic face parte dintr-un vast program de asistenţă tehnică şi economică stabilit între cele două ţări. Astfel, Uniunea Sovietică ajută Bulgaria şi în alte domenii, cum ar fi: dezvoltarea industriei metalurgice, hîrtiei, transporturilor, comunicaţii, precum şi la producerea maşinilor şi echipamentului industrial.

★

La Helwan, R.A.U., a fost dată în funcţiune fabrica de nitrocalcar, cu o capacitate anuală de 200 000 t, ce aplică procedeul Stamicarbon.
Investiţiile, care au însumat 60 mil. DM, au fost realizate de firma Didier Werke.

▲ ▲ ▲

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Solubilitatea propenei în hidrocarburi aromatice. Sînt date rezultatele obținute la studierea solubilității propenei în benzen, izopropilbenzen, *m*- și *p*-xilen, pseudocumen, izopropil-*p*-xilen și izopropil-pseudocumen în intervalul de temperatură 10—80°C și la presiuni de 2—5 atm.
Se arată că în intervalul studiat, o dată cu creșterea numărului de substituienți din moleculă scade solubilitatea.
Sînt prezentate dependențele presiunii parțiale a propenei de fracția sa molară în soluție la diferite temperaturi (solubilitatea propenei în hidrocarburile aromatice în condițiile studiate se supune legii lui Henry) și a coeficientului lui Henry de temperatură — dependența fiind liniară în toate cazurile studiate.

Kozorezov, I. I. și Novojilova, T. S., Him. Promîșl, nr. 6, iun. 1971, p. 434—435.

Echilibre de fază în sistemul difluormonoclormetan — dibutilftalat — dimetilformamidă. În scopul îmbunătățirii transferului de masă la mașinile frigorifice pe bază de absorbție este necesară scăderea viscozității amestecului (difluormonoclormetan (freon 22) și dibutilftalat) utilizat, fără a se înrăutăți celelalte caracteristici fizico-chimice și termodinamice.
În acest scop s-a studiat influența diferitelor componente, în special, dimetilformamidă la soluția de freon 22-dibutilftalat.
Determinarea solubilității freonului 22 în dizolvantul binar format din dibutilftalat și dimetilformamidă în intervalul de temperatură 20—80°C, la diferite presiuni din domeniul 0—12 ata, a arătat că sistemul ternar dat prezintă abateri negative de la legea lui Raoult.
Sistemul binar dibutilftalat-dimetilformamidă prezintă abateri atît pozitive (la concentrații mici de dimetilformamidă), cît și negative (la concentrații mari de dimetilformamidă) de la proprietățile soluțiilor ideale.
Este dată ecuația empirică a dependenței coeficientului de activitate a componentului volatil — freon 22 — din sistemul ternar freon-22-dibutilftalat-dimetilformamidă de concentrația sa.

Seliverstov, V. M., J. Prikl. Him., **44**, nr. 7, iul. 1971, p. 1 534—1 538.

Spectrele de absorbție în IR și UV a bazelor Schiff avînd legături azometinice simetrice. S-au studiat spectrele de adsorbție IR în intervalul 2000—700 cm^{-1} pe un aparat IKS-14, iar spectrele UV pe un aparat SF-4 a 17 compuși de tip bază Schiff.
În spectre au fost identificate benzi de adsorbție care confirmă prezența ciclurilor benzenic (1570, 1200, 1115, 825, 810 cm^{-1}), tiofenic (1495, 1445, 1380, 1240, 1045 cm^{-1}) și furanic (1580, 1260, 1020 cm^{-1}), precum și a grupării nitro (1525, 1350 cm^{-1}) și a dublei legături C=N (1620 cm^{-1}).
Intensitatea benzii de adsorbție a dublei legături C=N depinde foarte mult de prezența sau absența în substituienți a grupării nitro.
Prezența grupării nitro în molecule duce la scăderea simțitoare a intensității oscilațiilor C=N.
Pe baza studierii spectrelor UV s-au stabilit efectele inductive ale substituienților.

Terentiev, V. A., Lipkin, A. E. și Bakulin, R. A., J. Fiz. Him., **45**, nr. 7, iul. 1971, p. 1 673—1 678.

Studiul cinetic al reacției termice a benzenului. A fost studiată reacția de descompunere termică a benzenului într-un reactor cu silice-sticlă, la temperaturi de 700—850°C și durata de menținere de 0,24—3,40 s. S-a constatat că produșii de reacție principali au fost bifenil și hidrogen, cei secundari fiind pirene și diferiți compuși cu cicluri policondensate. Un adaos de circa 10% mol de naftalină la benzen scade viteza generală și randamentele în α și β-fenilnaftaline, pe cînd un adaos de etilbenzen în benzen crește viteza de reacție, ducînd la mai multe gudroane și cocs.

Sakai, T., Wada, S. și Kunugi, T., Ind. Eng. Chem. Process Design, Develop., **10**, nr. 3, iul. 1971, p. 305—308.

Studiul cineticilor în fază lichidă folosind temperatura ca măsură variabilă. Este prezentată o metodă pentru determinarea cineticii unor reacții omogene, în fază lichidă, cu semidurate de reacție de ordinul 1—5 min. Parametrii cinetici sînt obținuți din curbe temperatură — timp, obținute experimental printr-o analiză de regresie. Metoda este ilustrată prin măsurători efectuate la hidroliza anhidridei acetice în soluții apoase diluate.

Glasser, D. și Williams, D. F., Ind. Eng. Chem. Fundam., **10** nr. 3, aug. 1971, p. 516—519.

Studii de cinetică, la presiune ridicată, a stării de tranziție. Condensarea Diels-Alder la metoxibutadienă-anhidridă maleică. Au fost studiate influențele presiunii și dizolvantului asupra condensării Diels-Alder a anhidridei maleice cu *trans*-1-metoxi-1,3-butadienă, ducînd la formarea aductului ciclic: anhidrida acidului 3-metoxi-*cis*-4-ciclohexen-1,2-dicarboxilic. Aceste influențe dau informații importante în ceea ce privește structura și proprietățile stării de tranziție a reacției, care sînt discutate în lucrare.

Grieger, R. A. și Eckert, C. A., Ind. Eng. Chem. Fundam. **10**, nr. 3, aug. 1971, p. 369, 372.

Cracarea termică a izobutanului. Cinetica și distribuția produșilor. A fost studiată cracarea termică a izobutanului în domeniul de temperatură 620—820°C și la presiunea atmosferică, stabilindu-se distribuția produșilor de reacție, precum și schema reacției. S-a constatat că coeficientul vitezei de reacție este o funcție hiperbolică a conversiei. Energia de activare a coeficientului vitezei de ordinul unu descrește slab cu conversia. În final se discută natura radicalică a procesului.

Buekens, A. G. și Froment, G. F., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **10**, nr. 3, iul. 1971, p. 309—315.

Catalizatori de molibdat de bismut. Cinetica și mecanismul oxidării propenei. Oxidarea catalitică a olefinelor cu catalizatori de molibdat de bismut a atras atenția în ultimii ani. În lucrare a fost studiată oxidarea propenei la acroleină, la presiune atmosferică și temperatură de 400—460°C. S-a stabilit o cinetică de ordinul unu în raport cu propena și de ordinul zero în raport cu oxigenul și o energie de activare de 29 kcal/mol. A fost urmărită în special influența presiunii parțiale a oxigenului asupra distribuției produșilor secundari: mono- și bioxid de carbon, etilenă, acetaldehidă, propionaldehidă, rezultați prin oxidarea ulterioară a acroleinei sau a precursorilor ei. S-a constatat că oxidarea omogenă, în fază gazoasă, a acroleinei devine importantă cînd se mărește volumul postcatalitic al reactorului

Keulks, G. W., Rosynek, M. P., și Daniel, C., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **10**, nr. 2, iun. 1971, p. 138—142.

Cinetica și termodinamica catalizei fermentative. Se explică viteza deosebit de ridicată a reacțiilor de fermentație pe baza teoriei vitezelor absolute de reacție și a datelor celor mai noi privitor la mecanismul catalizei fermentative. Se expune o teorie nouă despre rolul cinetic al complexului ferment-substrat în procesul catalizei fermentative și se descrie cataliza polifuncțională. Se apreciază că un studiu aprofundat al catalizei fermentative poate contribui într-un mod substanțial la crearea unor catalizatori polifuncționali sintetici, cu caracteristici similare cu cele ale fermenților.

Berezin, I. V. și Martinek, K., J. Vses. Him. Obs. Mendeleeva, **16**, nr. 4, p. 411—420.

Proprietățile catalitice ale metalopolimerilor de fier, obținuți prin descompunere termică, în reacția de sinteză a amoniacului. S-au cercetat proprietățile catalitice pe care le prezintă în reacția de sinteză a amoniacului metalopolimerii pe bază de fier, obținuți prin descompunerea termică a formiatului de fier, în prezență de dietilfenilpolisiloxan, utilizat drept stabilizator. Descompunerea termică a formiatului de fier s-a efectuat la 400°C, iar stabilizarea — la 500°C. S-a constatat că suprafața specifică a catalizatorului crește proporțional cu conținutul de polimer din acesta. Activitatea catalitică optimă o prezintă catalizatorii cu un conținut de 1,5—2% polimeri.

Tovbin, M. V., Ciubar, T. V., Kozlova, T. P. și Mok, H. A. Ucr. Him. J., **37**, nr. 8, aug. 1971, p. 812—814.

INGINERIE CHIMICĂ

Înlocuirea metalelor prin materiale organice și anorganice nemetalice. Situație și perspective. Se descriu rezultatele obținute într-o serie de grupe de lucru din RDG (Petrochimie și materiale macromoleculare depinzînd de centrul de cercetare Leuna; centrul de cercetare al Combinatului VEB „Technisches Glas"; grupa „Metall-Plast" a Ministerului Industriei Miniere, Metalurgiei și Potasiului).

Activitatea s-a concentrat asupra problemelor de rezistență la coroziune, durată, montaj etc. Se discută folosirea policlorurii de vinil la instalații interioare de apă rece, a policlorurii de vinil clorurate și a polipropenei pentru instalații interioare de apă caldă, a policlorurii de vinil pentru instalații subterane de apă potabilă, industrială, ape reziduale și gaze la diametre nominale pînă la 300 mm și presiuni pînă la maximum 10 kgf/cm², poliesteri armați pentru conducte de apă și gaze la diametre nominale peste 400 mm și presiuni pînă la 25 kgf/cm², rășini epoxidice armate pentru conducte pentru substanțe agresive în industria chimică, sticla Rasotherm pentru medii agresive, pînă la 350°C, cu cerințe mari de puritate în produs.

Principalul domeniu considerat ca de perspectivă este cel al tuburilor și al materialelor plane.

Kulke, H., Chem. Tech. (Berlin), **23**, nr. 6, iun. 1971, p. 323—326.

CHIMIE ANORGANICĂ

Fluorurile elementelor pămînturilor rare. Sînt prezentate metodele de obținere a fluorurilor simple și binare ale elementelor pămînturilor rare (La, Ce, Pr, Nd, Nm, Sm, Eu, Gd etc.) atît în stare obișnuită de valență, cît și în stare bi- și tetravalentă.

Se prezintă sinteza și propietățile trifluorurilor acestor elemente (structură, proprietăți fizico-chimice), reacțiile trifluorurilor elementelor pămînturilor rare cu fluorurile altor elemente (sistemele MF-LnF_3 în care M = Na, K, Cs, R. etc.; MF_2—LnF_3 în care M = Ca, Sr, Ba, MF_3—LnF_3 și MF_4—LnF_3), oxifluorurile elementelor pămînturilor rare, fluoruri bi- și tetravalente.

Sînt discutate structurile acestor compuși, modificările lor polimorfe și particularitățile formării soluțiilor solide.

Proprietățile fizico-chimice ale compușilor cu fluor menționate sînt corelate cu natura legăturii chimice și cu particularitățile structurii electronice a acestor elemente.

Articolul are 372 de referințe bibliografice.

Batanova, L. R., Usp. Him., **40**, nr. 6, iun 1971, p. 945—979.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Extracția reniului din soluții clorhidrice. III. Extracția reniului sub formă de complex cu tiocianat de amoniu. S-a cercetat extracția reniului din soluții de acid clorhidric cu alcool izoamilic. În prealabil, reniul s-a complexat cu tiocianat de amoniu, dînd un complex de forma $ReO(SCN)_4^-$, care, în contact cu alcoolul izoamilic, utilizat drept agent de extracție a format un solvat de tipul $ROH.HReO(SCN)_4$. S-a stabilit că extracția are loc în condiții optime în cazul unei concentrații de HCl 5 N în faza apoasă, la un raport (fază organică) : (fază apoasă) = 1 : 5, la temperatura de 28°C, condiții în care extracția reniului decurge practic total (randamente de extracție de 98—100%). Concentrația reniului în soluția inițială poate varia în limite largi (0,01—7,0 g/l).

Pojak, I., Rudy Metale Nieżelazne, **16**, nr. 6, iun. 1971, p. 299—302.

Uzina pentru electroliza zincului din Porto-Marghera (Italia). Se prezintă fluxul tehnologic complet și defalcat pe diferite etape și produse, utilizat pentru prelucrarea complexă a concentratelor de zinc la Uzina Porto Marghera din Italia de Nord. Prin aplicarea unui nou procedeu de electroliză, în celulele prevăzute cu diafragme de fabricație specială, se asigură obținerea unui zinc electrolitic cu o puritate de peste 99,995%. Se dau schițele de principiu ale celulelor de electroliză și se prezintă schemele tehnologice aplicate pentru valorificarea metalelor însoțitoare din concentratele de zinc — cadmiu, germaniu, indiu și galiu.

Krupkowa, D., Rudy Metale Niezelazne, **16**, nr. 6, iun. 1971, p. 305—311.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procedeu pentru obținerea azotatului de potasiu și a clorului. Pornind de la clorură de potasiu, tetraoxid de diazot și oxigen s-a stabilit un nou procedeu tehnologic pentru obținerea de azotat de potasiu și clor. Procedeul este simplu, necesită un număr redus de etape și condiții de reacții blînde. Întrucît în timpul reacției nu rezultă apă, conducerea procesului este favorizată de lipsa unui mediu corodant.

Tetraoxidul de diazot se obține prin arderea catalitică a amoniacului și tratarea monooxidului de azot cu acid azotic, la 50°C, după un procedeu de asemenea, nou elaborat.

Weinrotter, F., Chem. Ing. — Tech., **43**, nr. 16, aug. 1971, p. 889—893.

Reducerea fierului cu metan în strat fluidizat. A fost studiată reducerea unor minereuri hematitice cu metan, în strat fluidizat, urmărindu-se influența temperaturii, concentrației în metan, granulației minereului și duratei de ședere a gazului în reactor asupra duratei de reducere și vitezei de transformare maximă a minereului. S-a constatat că viteza de reducere este favorizată de temperatură înaltă și concentrație mare în metan, pe cînd granulația și durata de ședere au o influență minoră. Reducerea a fost realizată în strat fluidizat, la temperaturi pînă la 180°C, temperaturi superioare ducînd la o aglomerare a particulelor de minereu, deci la o nefluidizare a minereului. Sînt discutate rezultatele experimentale și trase concluzii cu privire la conducerea reacției.

Ruprecht, P. și Baerns, M., Chem.Ing. — Tech., **43**, nr. 16, aug. 1971, p. 894—902.

Obținerea acidului sulfuric din gazele rezultate din calcinarea fosfoghipsului. A fost elaborată schema unui flux tehnologic care permite valorificarea gazelor sulfuroase rezultate din procesul de calcinare a fosfoghipsului, în vederea obținerii din acestea a acidului sulfuric prin procedeul de contact. Pentru a preveni otrăvirea catalizatorilor de oxidare a SO_2 cu fluorul prezent în gaze, s-a elaborat o tehnologie de spălare a gazelor care asigură o defluorare practic totală.

Se apreciază că valorificarea fosfoghipsului prin tehnologia propusă este fondată din punct de vedere economic.

Banczyk, L., Przem. Chem., **50**, nr. 7, iul., 1971, p. 450—451.

Deșeurile de la fabricarea îngrășămintelor fosforice — materie primă de perspectivă în fabricarea fluorului. După prezentarea resurselor mondiale de fluor se arată distribuția fluorului în produsele fabricației îngrășămintelor minerale pe bază de fosfor.

Funcție de tehnologia utilizată și materia primă folosită, fluorul se distribuie între fosfogips, acidul fosforic de extracție și fază gazoasă în mod diferit.

Sînt arătate aceste distribuții în cazul fabricării superfosfatului, acidului fosforic de extracție.

Se dă bilanțul tipic al fluorului la obținerea acidului fosforic și superfosfatului secundar.

Se arată, de asemenea, compoziția gazelor care conțin fluor formate la fabricarea îngrășămintelor fosforice și concentrația fluorului în ele.

Sînt arătate căile posibile de mărire a gradului de separare a fluorului la fabricarea îngrăşămintelor fosforice.

Zaiţev, V. A., Rodin, V. I. Gromov, B. V., Arhipova, L. N., Senin, V. N., Novikov, A. A. şi Repenkova, T. G Him. Promişl. nr. 8, aug. 1971, p. 593–597.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Progrese în domeniul granulării îngrăşămintelor. Se prezintă condiţiile tehnologice de granulare a îngrăşămintelor chimice prin şprituire şi prin granulare în amestecătoare rotative. Se dau schiţele principalelor tipuri de utilaje şi caracteristicile funcţionale ale acestora. Deoarece ambele grupe de procedee pot fi utilizate pentru granularea unui sortiment larg de îngrăşăminte (azotaţi de amoniu şi de calciu, îngrăşăminte mixte de tip NPK), alegerea celui mai adecvat procedeu de granulare se poate face numai pe baza unui calcul tehnico-economic detaliat. Se prezintă date comparative privitor la eficienţa celor două procedee în cazul diferitelor tipuri de îngrăşăminte.

Sorich, B., Przem. Chem., **50**, nr. 7, iul. 1971, p. 423–427.

CHIMIE ORGANICĂ

Transesterificarea acetatului de etil cu metanol într-un reactor tubular. A fost studiată transesterificarea în fază de vapori a acetatului de etil cu metanol într-un reactor în patru etape.
S-a urmărit conversia în funcţie de temperatură şi timp. Ecuaţia de viteză a fost determinată prin analiza integrală, iar valorile constantei de echilibru au fost determinate experimental în funcţie de temperatură.

Kumar, V. şi Satyanarayana, M., Ind. Eng. Chem. Process Des Develop., **10**, nr. 3, iul. 1971, p. 289–292.

Cinetica de reducere a nitroderivaţilor cu magneziu la temperaturi ridicate. Deoarece în literatură lipsesc date privitor la reducerea nitroderivaţilor cu magneziu în fază gazoasă şi în sistem închis, s-au cercetat condiţiile în care devine posibil procesul de reducere şi în care magneziul poate prezenta o activitate de reducător ridicată. S-a stabilit că în prezenţă de catalizatori (Cu sau Ni + Al), la temperaturi în jur de 260°C, nitroderivaţii sînt reduşi de magneziu pînă la amine, cu un randament apropiat de cel teoretic (98%). Procedeul elaborat este simplu, nu necesită o aparatură complicată şi poate fi utilizat atît pentru scopuri preparative, cît şi pentru studiul cineticii de reducere a nitroderivaţilor în prezenţa diferiţilor catalizatori.

Cehovskaia, L. M., Ucr. Him. J., 37, nr. 8, aug. 1971, p. 806–807.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Dehidrogenarea oxidativă a ciclohexanului, ciclohexenei, tetralinei şi decalinelor pe alumină activată. Posibilitatea dehidrogenării a unor cicloalcani este interesantă. S-a constatat că prin dehidrogenarea oxidativă a ciclohexanului pe catalizatori: alumină activată (I), acid fosfomolibdic-oxid de bismut-alumină (II), anhidridă cromică-oxid de ceriu-oxid de potasiu-alumină (III), la temperatura de 350—450°C, rezultă benzen, ciclohexenă, bioxid şi monoxid de carbon. Selectivităţi mari pentru benzen şi ciclohexenă au fost realizate cu catalizatorii (II) şi (III), catalizatorul (I) fiind intermediar între catalizatorii (II) şi (III).
Dehidrogenarea oxidativă a ciclohexanului, ciclohexenei, tetralinei şi decalinelor pe alumină activată, la 300—400°C a arătat că ciclohexanul şi decalinele se oxidează mai uşor la oxizi de carbon decît hidrocarburile nesaturate corespunzătoare. Au fost studiate cineticile reacţiilor şi s-a propus un mecanism de reacţie care include etapa de adsorbţie a carbanionului intermediar pe centri activi ai aluminei.

Uchida, A. Nakazawa, T., Ohuchi, K. şi Matsuda, S. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **10**, nr. 2, iun. 1971, p. 153–159.

Carbonaţii de etilenă şi de propenă. Carbonatul de etilenă şi cel de propenă se pot obţine cu puritate ridicată şi cu randamente bune din oxid de etilenă, respectiv oxid de propenă, şi CO_2, în prezenţă de catalizatori adecvaţi, la presiune ridicată şi temperatură mare.
Este descrisă prima instalaţie industrială a acestui procedeu cu o capacitate de 4 000 t/an, în prezent cea mai mare din Europa. Carbonaţii ciclici obţinuţi sînt solvenţi excelenţi pentru polimeri şi răşini, componenţi de reacţie pentru sinteze organice, precum şi valoroşi auxiliari în chimia tehnologică.

Hechler, G., Chem.-Ing.-Tech. **43**, nr. 16, aug. 1971, p. 903–905.

Sinteza şi utilizarea anioniţilor pe bază de 4-metil-2-vinilpiridină. Se studiază obţinerea de noi schimbători anionici pe bază de 4-metil-2-vinilpiridină, solubili sau insolubili în dizolvanţi organici, cu structură normală şi macroporoasă.
Studiul reacţiei de polimerizare a 4-metil-2-vinilpiridinei în alcool izopropilic a arătat că randamentul şi masa moleculară a polimerului depind de timpul de polimerizare.
S-a obţinut un anionit (4,2-MVP-3), slab bazic, încă nedescris în literatură, constînd dintr-un copolimer a 4-metil-2-vinilpiridinei şi trietilenglicol-dimetacrilatului. La determinarea capacităţii de absorbţie a homopolimerului 4-metil-2-vinilpiridinei, faţă de soluţia de azotat de uranil, s-a stabilit valoarea de 82,5% pentru homopolimer, avînd un raport molecular faţă de sare de 7:1. Izoterma de sorbţie a HCl este convexă.
Copolimerizarea în suspensie a 4--metil-2-vinilpiridinei cu trietilenglicoldimetacrilat cu formare de granule sferice este mai simplu din punct de vedere tehnologic ca procesul copolimerizării 2-metil-5-vinilpiridinei cu aceeaşi dienă.

Zubakova, L. B., Osokina, M. P., Davankov, A. B., şi Korşak, V. V., J. Prikl. Him., **44**, nr. 7, iul. 1971, p. 1 562–1 565.

Consideraţii asupra posibilităţilor de utilizare a plasmei în producerea acetilenei din metan. Analiza posibilităţilor de utilizare a plasmei pentru producerea acetilenei din metan a dus la următoarele concluzii: piroliza metanului cu ajutorul plasmei asigură realizarea unor consumuri specifice mici de energie electrică, a căror valoare se apropie cu atît mai mult de valoarea limită inferioară, de 10 kWh/kg, cu cît este mai ridicat randamentul reactoarelor de plasmă. Piroliza în plasmă a unui amestec de azot şi metan poate servi pentru obţinerea concomitentă a acetilenei, acidului cianhidric şi hidrogenului.
Programul cercetărilor axate pe problemele de mai sus, cuprinde, în primul rînd, temele legate de fabricarea unor reactoare de mare productivitate, capabile să asigure atingerea unor randamente de sinteză ridicate.

Szymanski, A., Przem. Chem., **50**, nr. 7, iul. 1971, p. 408–412.

Purificarea etilenei de amoniac. S-a studiat echilibrul de fază în sistemul etilenă-amoniac la temperatura de —25°C în domeniul concentraţiilor mici de amoniac în scopul evaluării cantităţii de NH_3 care se transportă cu etilena în procesul spălării la temperatură scăzută.
Se descrie modul de lucru, metodica utilizată care permite studiul echilibrului fără analiza fazelor lichide. Se dă curba de echilibru în sistemul etilenă-amoniac la —25°C şi 22 atm. Separarea etilenei şi etanului în aceste condiţii permite obţinerea etilenei cu un conţinut în amoniac de ordinul zecimilor de procent. În scopul purificării în continuare a etilenei pînă la conţinutul maxim admisibil de amoniac (1 p.p.m.) s-a studiat adsorbţia acestuia pe zeoliţi sintetici CaA şi NaA — rezultatele fiind pozitive. Astfel, în cazul utilizării amoniacului în fabricarea etilenei, la separarea C_2H_4 şi C_2H_6 în coloana de rectificare cea mai mare parte a amoniacului trece în etan. Cantităţile de NH_3 rămase în etilenă se îndepărtează prin adsorbţie pe zeoliţi sintetici.

Talisman, L. V., Smirnov, I. N., şi Kravţova, E. A. Him. Promişl., nr. 8, aug. 1971, p. 571–572.

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Paste de spălare bioactive cu acțiune de înălbire. Sînt date o serie de indicații cu privire la obținerea, aplicarea și acțiunea unor produse viscopastoase și bioactive. Astfel, a fost cercetată acțiunea enzimelor în sisteme lichid-pastă în prezență de diferiți glicoli, prafurile de detergenți nehigroscopici care se folosesc în diferite sisteme, precum și influențele duratei de depozitare și a temperaturii asupra acțiunii unor paste de spălare bioactive.
Articolul are 129 de referințe bibliografice.

Tschakert, H. E., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **97**, nr. 19, sept. 1971, p. 633–645.

Prepararea de detergenți cu fosfați de sodiu hidratați. Trifosfatul de sodiu este componentul principal al detergenților în pulbere moderni. Este descris rolul lui la fabricarea detergenților, arătîndu-se îmbunătățirile produse la folosirea trifosfatului hidratat (hexahidrat de trifosfat) în ceea ce privește viscozitatea și aglomerarea terciului de substanțe anorganice și organice („slurry") rezultat la amestecarea cu apă a detergentului. În plus, s-a constatat o reducere a duratei de amestecare, iar în timpul atomizării, hidroliza fosfaților este minimă. Produsele obținute au o granulație stabilă.

Merkenich, K., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **97**, nr. 19, sept. 1971, p. 646–650.

LACURI ȘI VOPSELE

Proprietățile aplicative în tehnică ale rășinilor alchidice în funcție de constituția lor moleculară. În afară de natura și cantitatea acizilor grași nesaturați, precum și de sistemul de sicativi folosiți, proprietățile de uscare a rășinilor alchidice sînt dependente în mare măsură de constituția moleculară a rășinilor. În acest scop s-au efectuat fracționări ale rășinilor atît prin extracție fracționată cu alcooli inferiori — în vederea unei separări după polaritatea componentelor — cît și cu sistemul acetonă-apă — în vederea unei separări după mărimea moleculelor. Fracțiunile obținute au fost apoi examinate din punct de vedere tehnic, chimic și fizic. S-a urmărit în continuare influența repartiției moleculare a două rășini alchidice cu compoziția chimică comparabilă asupra proprietăților de uscare a filmelor de lacuri.

Neises, H., Farbe Lack, **77**, nr. 9, sept. 1971, p. 850–865.

Metoda de măsurare pentru controlul exact al proprietăților glisante ale suprafețelor. Proprietatea glisantă a depunerilor pe suprafețe este determinantă pentru o serie de alte proprietăți care au însemnătate la lacuri pentru industrie, automobile, mobile ș.a. Astfel, o dată cu proprietățile glisante se mărește rezistența la sgîriere și scade murdărirea vopselelor. Există o serie de substanțe care mărește proprietățile glisante ale depunerilor pe suprafețe, dar nu se cunoaște o metodă exactă de măsurare pentru cercetarea comparativă a acțiunilor lor.
În lucrare se prezintă o metodă nouă, exactă, de măsurare, fundamentată științific, care dă valori cifrice reproductibile cu privire la proprietățile glisante ale depunerilor pe suprafețe, permițînd astfel o posibilitate obiectivă de comparare.

Haselmeyer, F., Farbe Lack, **77**, nr. 9, sept. 1971, p. 892–894.

ANTIDĂUNĂTORI

Obținerea unui insecticid pe bază de coral. În urma cercetărilor efectuate se propune o metodă de obținere a coralului (0,0-dietil-0-(3-clor-4-metil-cumarinil-7-tiofosfat).
Metoda comportă următoarele patru faze: sinteza 0,0-dietilclortiofosfatului prin interacțiunea tiotriclorurii de fosfor cu etanolul (randament 96,5%, puritate 98%); obținerea esterului α-clor-acetoacetic din ester acetoacetic și clorură de sulfuril (randament 97%, puritate 97—99%); condensarea resorcinei cu esterul α-cloracetoacetic cu formarea de 3-clor-7-oxi-4-metilcumarină (randament maxim la 5°C de 82%); obținerea coralului prin condensarea 0,0-dietilclortiofosfatului cu 3-clor-7-oxi-4-metilcumarinei (randament 92%, puritate 97%).
S-a studiat dependența randamentului coralului de temperatura de reacție (randament maxim la 57°C), de timpul de reacție la această temperatură (optim 4 ore), de cantitatea de dietilclorotifosfat și carbonat de potasiu.

Kozlova, T. F., Șahova, G. B., Belughin, V. F., Jelonkin, V. G., și Sedov, N. V., Him. Promișl., nr. 6, iun. 1971, p. 429–430.

APE REZIDUALE

Dezactivarea termică a apelor reziduale de la fabricarea caprolactamei într-un cuptor tip ciclon industrial experimental. La fabricarea caprolactamei prin oxidarea directă a ciclohexanului cu aer rezultă ape reziduale cu un conținut mare de impurități, cum ar fi săruri ale acizilor mono- și dicarboxilici pînă la 12—20%, ciclohexanol, ciclohexanonă, ciclohexan, hidroxid de sodiu. Consumul chimic de oxigen al apelor este de 270—350 g O_2/l.
Purificarea acestor ape la Combinatul Chimic din Șekinsk s-a făcut pe un cuptor tip ciclon. Este prezentată schema instalației utilizate și a cuptorului. Rezultatele experimentărilor au arătat că se ating condițiile dorite (0,5—0,8 g O_2/l) la o temperatură de evacuare a gazelor de 980—1000°C, coeficient de consum de aer 1,07—1,1, încărcare specifică a cuptorului 1 t/m³. h. În aceste condiții toate sărurile de sodiu se transformă practic total în carbonat de sodiu. Purificarea termică a apelor reziduale este de cîteva ori mai economică ca cea biochimică, avînd loc și formarea unui produs valoros (Na_2CO_3).

Bernadiner, M. N., Șurîghin, A. P., Esilevici, B. S., Lepahin, I. A., Rubinstein, G. N., Vodnev, A. D. și Lupanov, P. A., Him. Promișl., nr. 8, aug. 1971, p. 577–579.

ECONOMIE

Specializarea, normalizarea și tipizarea în construcția de aparate chimice. Pe baza datelor statistice se prezintă participarea procentuală a diferitelor utilaje și aparate chimice la totalul costurilor de investiție a întreprinderilor chimice. Se indică principiile fundamentale de clasificare a aparatelor în conformitate cu criteriile pe baza cărora se poate stabili ce categorii de aparate urmează să fie normalizate și tipizate, pentru a fi fabricate de uzinele de specialitate, și ce categorii de aparate este indicat să fie procurate din import.

Szatanski, B., Przem. Chem., **50**, nr. 7, iul. 1971, p. 405–408.

CHIMIE ANALITICĂ

Spectrometria prin absorbție atomica în analiza apelor reziduale și examenul decantorului primar. Dacă apele reziduale, care conțin ioni de metale grele, cu acțiune toxică, intră într-un decantor primar sau într-o etapă biologică a unei instalații de purificare. se pot ivi perturbări în ceea ce privește atît autopurificarea, cît și degradarea pe cale chimico-tehnologică a impurităților. În controlul impurificării apei, de o deosebită eficacitate s-a dovedit spectrofotometria prin absorbție atomică pentru dedectarea urmelor de metale, prin faptul că limitele de dedectare a ionilor prezenți sînt joase, nu este necesară o prealabilă concentrare a probelor de apă și nu se produc perturbații de prezența altor substanțe străine. Sînt indicate o serie de aplicații practice ale metodei la analiza unor ape reziduale, influențele negative produse de substanțe dizolvate concomitent, precum și posibilitățile evitării acestor perturbații.

Goebgen, H. G., Chem. -Ing.-Tech., **43**, nr. 15, aug. 1971, p. 862–866.

Posibilități de introducere a analizei termodiferențiale în tehnologia farmaceutică. Au fost cercetate diferite posibilități de introducere a analizei termodiferențiale în tehnologia farmaceutică. În special, s-a urmărit în ce măsură această metodă de analiză poate înlocui testele rapide pentru prezicerea stabilității termice. S-a constatat o sensibilă simplificare și scurtare de timp la lucrările de formu-

lare. De asemenea, s-au constatat avantaje la determinarea energiei de legătură a apei de cristalizare şi definirea temperaturii optime de uscare la substanţe ce conţin apă de cristalizare. Analiza termodiferenţială reprezintă şi o metodă adecuată pentru studierea polimorfiei medicamentelor, precum şi pentru stabilirea exactă a punctelor de topire şi de descompunere.
Hentze, G. şi Volge, H., Pharm. Ind., 33, nr. 8, aug. 1971, p. 519–522.

Cromatografia de gaze la o presiune ridicată a eluentului. Se discută influenţa presiunii asupra eficacităţii coloanei cromatografice şi asupra selectivităţii suportului (faza staţionară) şi se arată rolul pe care îl au gradienţii de presiune de-a lungul coloanei.

Prin folosirea unui curent de gaz-purtător în regim turbulent se creează posibilitatea creşterii însemnate a eficacităţii. O atenţie deosebită se acordă folosirii de eluenţi în condiţii supracritice, ceea ce permite migrarea de-a lungul coloanei a compuşilor nevolatili cu masa moleculară de pînă la 400 000. Sînt arătate posibilităţile studiului prin cromatografie a neidealităţii fazei gazoase, în special, de determinare a coeficienţilor secundari viriali de amestecare în ecuaţia stării gazoase şi corectarea la neidealitate.
Articolul are 115 de referinţe bibliografice.

Vigdergauz, M. S., şi Semkin, V. I., Usp. Him., **40**, nr. 6, iun. 1971, p. 1 073–1 104.

✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

A III-a CONFERINŢĂ NAŢIONALĂ DE CHIMIE ANALITICĂ

Între 22 şi 26 septembrie 1971 a avut loc la Braşov cea de a treia Conferinţă Naţională de chimie analitică, cu participarea internaţională. (Primele două conferinţe au avut loc în 1958, la Bucureşti, şi în 1969, la Mamaia). Această manifestare a fost organizată de Ministerul industriei chimice, Ministerul învăţămîntului şi Consiliul naţional al inginerilor şi tehnicienilor şi patronată de Uniunea internaţională de chimie pură şi aplicată (IUPAC), care a fost reprezentată de prof. W. Kemula, preşedintele diviziei de chimie analitică a IUPAC-ului.
La conferinţă au participat numeroase cadre de analişti din învăţămînt (circa 200 de persoane), cercetare (circa 100 de persoane) şi diferite sectoare ale producţiei (peste 100 de persoane), care au avut astfel ocazia unui larg schimb de experienţă.
De asemenea s-a remarcat participarea unui număr însemnat (circa 90) de chimişti analişti din 16 ţări (Anglia, Austria, Bulgaria, Cehoslovacia, Elveţia, Franţa, R. D. Germană, R. F. Germană, Italia, Jugoslavia, Polonia, Scoţia, Uniunea Sovietică, S.U.A., Ungaria, Coasta de Fildeş), printre participanţi fiind figuri reprezentative ale chimiei analitice pe plan mondial.
După şedinţa de deschidere condusă de prof. Gr. Popa, preşedintele comitetului de organizare, au început lucrările conferinţei, care s-au desfăşurat sub formă de conferinţe plenare şi sub formă de comunicări.
Conferinţele plenare — 7 ţinute de invitaţi din străinătate şi 3 ţinute de participanţi români — s-au referit la temele:
— Rolul chimiei analitice în dezvoltarea industriei chimice moderne (ing. M. Florescu, Ministrul industriei chimice);
— Dezvoltarea chimiei analitice în România (prof. Gr. Popa, Universitatea Bucureşti);
— Unele aspecte ale cromatografiei cu gradient a soluţiilor (prof. C. Liteanu şi lector S. Gocan, Universitatea Babeş-Bolyai—Cluj);
— Metodă de separare şi concentrare a elementelor prin extracţia cromatografică (Prof. I. P. Alimarin şi dr. T. A. Bolshowa, Institutul de geochimie şi chimie analitică „Vernadski", Moscova — U.R.S.S.);
— Chimia electroanalitică a sărurilor topite (prof. H. A. Laitinen, Universitatea din Ilinois — S.U.A.);
— Electrozi de membrane pe bază de precipitat. Teorie şi aplicaţii (prof. E. Pungor, Universitatea tehnică — Budapesta — Ungaria);
— Progrese în cromato-polarografie (prof. W. Kemula, Institutul de chimie fizică al Academiei de ştiinţe poloneze, Warşovia— Polonia);
— Determinarea unor anioni rari (prof. R. Belcher, Universitatea din Birmingham — Anglia);
— Definiţii termodinamice şi operaţionale ale activităţilor ionice. Aplicaţii la măsurarea *p*H-ului (prof. G. Valensi, Universitatea din Poitiers—Franţa);
— Metode de precipitare în analiza de urme (prof. R. A. Chalmers, Universitatea din Aberdeen — Scoţia).
Comunicările, în număr de 250, au fost susţinute în cadrul a trei secţii, şi anume:
— Metode electrochimice — 47 comunicări (33 ale participanţilor din ţară şi 14 ale participanţilor străini);
— Metode optice — 119 comunicări (105 ale participanţilor din ţară şi 14 ale participanţilor străini);
— Metode de separare — 84 comunicări (71 ale participanţilor din ţară şi 13 ale participanţilor străini);
Ele au provenit din învăţămîntul superior (145), institute de cercetări (73), laboratoare uzinale (23) şi învăţămîntul mediu (9).
În cadrul secţiei „Metode electrochimice", ca exemplu de lucrări interesante cuprinse în program trebuie reliefate: „Progrese recente în aparatura potenţiostatică şi potenţiocinetică" (J. R. Tacusell, Villeurbane — France), „Determinarea polarografică a unor produşi farmaceutici" (S. Silvestri, Pisa — Italia), „Aplicarea electrozilor de cauciuc siliconic pe bază de grafit în medii neapoase" (F. Pungor, Zs. Feher şi G. Nagy, Budapesta — Ungaria), „Mecanismul depunerii anodice şi strippingului catodic al fierului în mediu de acetat" (H. A. Laitinen şi C. C. Young, Ilinois — U.S.A.); „Determinarea polarografică a ionului bariu cu clorură de calciu drept soluţie de bază şi aplicările ei la determinarea amperometrică a sulfului în compuşii elementoorganici" (E.A.Terenteva şi M.V. Federova, — U.R.S.S.), cum şi lucrări efectuate de colective universitare conduse de C.Liteanu ("Despre influenţa pretratamentului electrodului indicator asupra titrării potenţiometrice (VI). Electrodul de Pd în titrarea potenţiometrică automată a sistemului $Cr_2O_7^{2-}$ — —Fe^{2+} — colab. Iovanca Haiduc; sau „Caracterizarea electrochimică a electrodului membrană de $BaSO_4$ — pergament" — colab. I. C. Popescu), I. Al. Crişan, „Funcţia de titrare amperometrică" — colab. Maria Szenek), L. Kékedy „Indicarea bipotenţiometrică la curent nul a titrării redox a Fe (II) folosind electrozi de platină pretrataţi diferit"), C. Luca („Diagrame tensiune — *p*H pentru sistemul Cd—HOH—NH_3'), F. Albert „Titrarea conductometrică a anilinei" — colab. Eva Butuceanu), Al Duca (Studiul comportării CO^{2+} şi CO^{3+} din diferiţi compuşi prin metoda voltamperometriei anodice" — (colab. Maria Gaburici).
În cadrul secţiei „Metode optice" se menţionează lucrările „Determinarea spectrografică a elementelor în urme în fonte" (R. Bieber şi J. Drexlerova — Brno, R. S. Cehoslovacia); „Unele probleme ale analizei de fază a oţelurilor" (E. Bückel — Duisburg, R. F. Germană) „Determinarea oxigenului, azotului şi hidrogenului în metale neferoase" (G. Kraft — Frankfurt/M. R. F. Germană) „Analiza spectroscopică în infraroşu a complecşilor de piridină — rodanură ai metalelor bivalente" (K lara Eros, E. Pungor şi Iudith Boroş — Budapesta, R. P. Ungară) „Sisteme tautomere în chimia analitică" (I. M. Dedkov — Moscova, U.R.S.S.), „Reactivi pentru elementele din grupa platinei" (I. M. Dedkov şi A. M. Ermakov — Moscova, U.R.S.S.), „Factori care influenţează precizia determinării constantelor de stabilitate prin metoda Rose şi Drago (E. Kwiatkowski — Gdansk, R. P. Polonă), apoi lucrări conduse de V. Armeanu (de exemplu „Determinarea calciului în bentonita cu glioxal bis (2-hidroxianil)", — colab. Rosette Ianc, „Studiul formării şi comportării analitice a clorgalatului de verde naftalin şi determinarea urmelor de galiu din minereuri", — colab. Polixenia Costinescu, C. Albu şi Camelia Călin, „Studiul spectrelor de absorbţie a unor schimbători de ioni lichizi", — colab. D. Borsadscki) „Determinarea prin difracţie razelor X a mineralelor micacee din unele fracţiuni coloidale ale solurilor şi sedimentelor", — colab. Gh. Gaţă). Lucrările conduse de I. Al. Crişan dintre care numeroase din domeniul complexometriei ca de exemplu „Titrarea fotometrică a Cu (II) cu E.D.T.A. şi PAN ca indicator", — colab. Monica Fonesan;

„Titrarea vizuală şi fotometrică a bariului cu EDTA", — colab Georgeta Ren, „Determinarea cinetică indirectă a indiului", — colab. C. Albu şi Augusto Popa, „Verificarea statistică a determinării tantalului cu tiron", — colab. Jan Mircioiu); Lucrările conduse de M. Protopopescu („Analiza spectrografică a ytriului şi lantanidelor din roci şi minereuri", — colab. T. Pantă, „Determinarea impurităţilor în metale de înaltă puritate prin metoda spectrografică", — colab. Pompilia Dumitrescu), comunicările lui Ioana I. Panovici („Determinarea acetonitrilului din soluţii apoase prin spectrometrie de absorbţie în I. R.," — colab. Al. Crişan, „Comportarea funcţiilor de determinare a acetonitrilului prin spectrofotometrie de absorbţie în IR"), lucrările colectivelor Al. Turcu, Victoria Bednar şi H. Bednar "Studiul combinaţiilor formate de tetranitrofenotiazinsulfoxid cu NaOH şi NH_4OH" — A. Turcu, Victoria Bednar, R. Mitzner, şi H. Bednar („Disocierea tetranitrofenotiazinsulfoxidului în diferiţi solvenţi organici", lucrarea colectivului Graţiela Stănescu, Aurelia Soare şi Lucia Petcu („Metodă spectrofotometrică rapidă pentru analiza cauciucurilor butadienstirenice"), lucrările colectivului H. W. Unterman şi Al. Duca („Consideraţii asupra determinării colorimetrice a griseofulvinei prin cuplare cu diazoderivaţi" sau „Determinarea bromo-, metrică în mediu apos a griseofulvinei") comunicările colectivului Ioana Onaca, Florica Bălăşoiu, I. Solacolu şi D. Săndulescu („Determinarea spectrofotometrică a alchilarilsulfonatului de sodiu în disan") şi altele.

În cadrul secţiei „Metode de separare" se menţionează lucrările conduse de Elena Ceauşescu: „Determinarea distribuţiei greutăţii moleculare a *cis*-1,4-poliizoprenului prin ultracentrifugare" (colab. Paula Lebădă, Viorica Apostol şi Radu Munteanu), „Determinarea parametrului de solubilitate la co- şi terpolimerii etilenă-propilenă" (colab. Paula Lebădă şi Lucia Petcu); „Fracţionarea co- şi terpolimerilor etilenă-propilenă" (colab. Paula Lebădă şi Maria Minţi). Apoi comunicările: „Separarea chimică rapidă a Co prin analiza de activare" (M. Csajka, — Budapesta, R. P. Ungară), „Calcularea separării unor baze organice prin cromatografia cu schimbători de ioni" (J. Inczedy, — Budapesta, R. P. Ungară); „Analiza soluţiei brute obţinute prin carbonizarea la temperatură joasă a cărbunelui" (L. S. Bark şi K. P. Clarke, — Anglia); „Obiectivitatea metodelor de identificare la cromatografie în strat subţire (Z. Gregorowicz şi X. Sliwiok, — Polonia), „Cromatografia de gaze în coloană deschisă a esterilor metilici ai acizilor graşi" (Y. Hrivnak, V. Palo şi Y. Krupcik, — Bratislava, R. S. Cehoslovacia), „Cromatografia în straturi multiple ca mijloc pentru rezolvarea unor probleme de separări dificile (R. Liebman, — R. D. Germană), comunicările lui C. Drăgulescu („Studiul prin extracţie cu butanol a complexului Th-acid carminic" — colab. T. Simionescu, Maria Curtivi şi Gizella Nemeş, "Titrarea termometrică a Ga, In, Sc, Y, La cu ANDA" colab. Septimia Policec şi T. Simionescu, lucrările lui S. Fişel („Sorbţia şi separarea Al (III), Ga (III), In (III) şi Tl (III) din medii neapoase pe aminoetilceluloză", — colab. D. Bilbă sau „Sorbţia Be (II), Mg (II) şi Ca (II) pe *p*-benzilazo-4-fenil-1-hidroxi-2 carboxilceluloză" — colab. Tinca Ungureşanu), lucrările colectivelor Gr. Popa („Determinarea cinetică a vanadiului prin reacţia dintre eriocrom roşu şi bromat de potasiu", — colab. D. Costache; sau „Studiul efectelor termice de transformare a carbonaţilor de magneziu în vederea determinării compoziţiei lor" — colab. D. Todor), comunicările colectivelor conduse de C. Liteanu, de exemplu „Influenţa gradientului de temperatură asupra formei curbelor de eluţie şi a înălţimii talerului teoretic în cromatografia pe coloană cu schimbători de ioni", — colab. S. Goran, H. Hodisan, H. Nascu şi C. Mărutoiu; lucrările lui Roxandra Simionovici („Studii analitice efectuate la reacţia de aminare bicibabin a alfapicotinei" — colab. Viorica P. Tamaş, Nora Rădulescu, I Ambruş şi M. Sterescu; „Determinarea cantitativă a 4-lisinei. HCl din concentrate furajere obţinute prin biosinteză", — colab. Gabriela Mihalca şi Constanţa Iliescu) Toate comunicările prezentate în cele trei secţii ale Conferinţei au fost publicate înainte de începerea lucrărilor. Conferinţele plenare vor fi publicate într-un volum special care va apare ulterior.

Numărul mare de lucrări şi de participanţi la cea de a III-a Conferinţă Naţională de Chimie analitică dovedeşte că asemenea manifestări au devenit o tradiţie şi subliniază rolul important al chimiei analitice în majoritatea sectoarelor economice şi de cercetare. Numărul mare de participanţi din străinătate, dintre care unii sînt personalităţi cu prestigiu ale chimiei analitice, reflectă buna apreciere de care se bucură manifestările româneşti de chimie analitică. Cu ocazia Conferinţei de chimie analitică s-a organizat o **masă rotundă** cu tema „Metode de pregătire a chimiştilor analişti" la care au participat 65 de delegaţi, specialişti din ţară şi străinătate, reprezentînd diferite sectoare industriale, de cercetare şi învăţămînt. Discuţiile purtate au constituit un util schimb de experienţă asupra metodelor folosite în diferite ţări ale lumii în pregătirea cadrelor de specialişti în domeniul chimiei analitice atît în universităţi şi institute tehnice cît şi în pregătirea postuniversitară. Ele au constituit, de asemenea, şi o confruntare utilă între cei ce pregătesc cadrele de specialişti (reprezentanţii învăţămîntului) şi cei ce folosesc aceste cadre (reprezentanţii industriei şi ai institutelor de cercetări).

Tot cu ocazia Conferinţei de chimie analitică s-a ţinut şi o conferinţă de presă la posturile de televiziune, la care au participat: ing. Mihail Florescu, — Ministrul industriei chimice; ing. Anton Constantinescu — director tehnic în M. I. Ch., prof. Grigore Popa — preşedintele comitetului de organizare; prof. Candin Liteanu, — preşedintele comitetului ştiinţific; prof. Wiktor Kemula, — Academia de Ştiinţe poloneze, Preşedinte al Diviziei de Chimie Analitică a Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată; prof. acad. I. P. Alimarin, — Universitatea din Moscova—U.R.S.S.; prof. Acad. E. Pungor, Universitatea Tehnică din Budapesta; prof. H. A. Laitinen, — Universitatea din Ilinois — U.S.A.; prof. R. Belcher, — Universitatea din Birmingham — Anglia; prof. G. Valensi, — Universitatea din Poitiers — Franţa; prof. R. Chalmers, — Universitatea din Aberdeen — Scoţia.

Tematica Conferinţei de presă a fost axată pe rolul chimiei analitice în diferite sectoare ale economiei.

Expoziţia de produse chimice şi realizări ale Ministerului Industriei chimice, organizată în timpul conferinţei s-a bucurat de o bună apreciere din partea delegaţilor din ţară şi străinătate, ca şi **expoziţia de aparate de laborator,** la care au prezentat aparate moderne de laborator următoarele firme din străinătate: 1. Varian — (Elveţia); 2. PERKIN-ELMER (Austria); 3. TACUSSEL (Franţa); 4. PAY-UNIKAM (Anglia). Aceste firme au făcut, de asemenea, expuneri şi demonstraţii ale aparaturii în lucru.

CHIMIA COMPUŞILOR NATURALI

Al 8-lea Simpozion internaţional cu privire la chimia compuşilor naturali va avea loc în februarie (2—12) 1972 la New-Delhi (India).

Temele prevăzute în programul Simpozionului sînt:

— progrese în chimia compuşilor naturali;

— căi de biosinteză în filogenie chimică;

— hidroxilare microbiologică a steroizilor şi substanţelor înrudite;

— sinteza totală a genelor pentru transferul acizilor ribonucleici;

— unele tendinţe noi în chimia polizaharidelor;

— progrese recente în geochimia organică;

— alcaloizi macrociclici din spermine şi spermidine;

— studii recente asupra metaboliţilor fungilor şi lichenilor;

— chimie şi biochimia unor inhibitori specifici de enzime produşi de microorganisme;

— progrese recente în chimia unor compuşi naturali;

Ca secţii sînt prevăzute: A. Alcaloizi; B. Polifenoli; C. Terpenoizi şi steroizi; D. Macromolecule cu interes biologic (proteine, peptide, acizi nucleici etc.); E. Hidraţi de carbon, lipide şi substanţe înrudite; F. Alte probleme de chimia compuşilor naturali, inclusiv metode fizice pentru determinarea structurii. Lucrările vor fi publicate în: „Pure and Applied Chemistry", publicaţie oficială a IUPAC-ului.

Pentru informaţii: prof. G. Rangawami, Secretary, Symposium Committee, 8 th. IUPAC Symposium, Indian National Science Academy, Bahadur Shah Zafar Marg, New-Delhi 1 (India).

◇ ◇ ◇ RECENZII ◇ ◇ ◇

P. Brun: **„Catalyse et catalyseurs en chimie organique"**, (Cataliză şi catalizatori în chimia organică). Editura Masson et Cie, Paris, 1970, 241 p., 29 fig.

Lucrarea „Cataliză şi catalizatori în chimia organică" îşi propune să prezinte principalele probleme legate de acest domeniu.

Autorul arată că „pînă într-o perioadă destul de recentă, cataliza era considerată ca un fenomen misterios şi, actualmente încă, acest fenomen nu este total elucidat". Pe scurt, el indică apoi etapele de dezvoltare a acestei ştiinţe, de la concepţia pietrei filozofale a alchimiştilor, pînă la cataliza pe semiconductoare cataliza stereospecifică sau enzimatică.

Materialul tratat în lucrare este divizat în două părţi: „Teorii" şi „Cataliza organică".

Prima parte, asupra teoriilor domeniului examinat, cuprinde trei capitole, ce se referă la: cataliză, clasificarea catalizatorilor şi tehnica catalizatorilor.

În capitolul consacrat catalizei, se face o trecere în revistă a fenomenelor legate de cataliză, precum şi a teoriilor cu privire la aceasta. Astfel, se lămureşte o serie de noţiuni indispensabile unei bune înţelegeri a acestui domeniu, ca, de exemplu: legătura dintre cataliză şi adsorbţie, aria superficială, porozitatea, evaluarea activităţii unui catalizator, legătura dintre activitate şi structură, rolul semiconductoarelor, doparea, cataliza prin polimeri etc.

Fără să se insiste în mod deosebit asupra lor, totuşi aceste probleme sînt astfel abordate, încît cititorul, chiar nespecialist, îşi poate clarifica pe deplin semnificaţia şi rolul lor.

De pildă, discutînd despre „Activitate şi structură", se dau indicaţiile necesare cu privire la structura electronică a metalelor, pe cazuri concrete, cele ale Ni şi Pd. Apoi, se arată cum se poate obţine o emisie de electroni şi care este legătura dintre acest fenomen şi cataliză. În sfîrşit, se indică importanţa fenomenelor magnetice şi electrice pentru cataliză, cu unele exemple privind rezultatele obţinute.

Capitolul II cuprinde clasificarea catalizatorilor, după sistemul periodic, considerînd-o ca fiind mai raţională, deoarece presupune o grupare după proprietăţi similare.

Cele 40 de metale care prezintă proprietăţi catalitice sînt examinate pe rînd, arătîndu-se formele sub care sînt utilizate, reacţiile pe care le accelerează, precauţiile ce trebuie luate pentru a se evita otrăvirea lor.

În finalul capitolului II, ca grupe aparte, sînt examinaţi „cărbunii adsorbanţi" şi „oxizii în cataliză".

Capitolul III, mai restrîns, se ocupă de probleme legate de tehnica utilizării practice a catalizatorilor. De aceea, sînt date unele indicaţii privind suporţii şi promotorii în cataliză, explicînd rolul ce li se atribuie. Se discută apoi despre catalizatorii complecşi şi despre problema otrăvurilor şi a vieţii catalizatorilor.

În partea a II-a a lucrării se studiază principalele reacţii catalitice din chimia organică. După cum afirmă autorul, s-au ales numai reacţiile ce prezintă un interes „istoric", cele mai caracteristice sau cele care sînt susceptibile de a fi aplicate industrial.

În cadrul fiecărui proces, se dau noţiuni generale asupra condiţiilor de lucru, a tehnicii sale, iar apoi sînt examinate pe rînd diversele domenii în care se aplică, pe grupe de compuşi.

De exemplu, procesul de hidrogenare este tratat de la cele mai simple hidrocarburi (acetilenice, etilenice etc.) pînă la compuşi heterociclici, de tipul piridinei.

În cel din urmă capitol sînt reunite cîteva mari domenii ale chimiei moderne, ca: materialele plastice şi caucicucul sintetic, carburanţii, pilele cu combustibil etc., privite din punctul de vedere al catalizatorilor utilizaţi, pentru realizarea proceselor lor de fabricaţie.

În sfîrşit, fiecare capitol este însoţit de indicaţii bibliografice.

Lucrarea prezintă interes atît pentru specialişti, cît şi pentru cei mai puţin familiarizaţi cu aceste fenomene, tratarea sa fiind clară, explicită şi autorul examinînd problema în ansamblul său. Totodată, se semnalează încercarea autorului de a indica cititorului unele direcţii moderne ce se deschid în acest domeniu, cum ar fi în capitolele: cataliza stereospecifică, de la catalizatori la enzime, cataliza în cosmos.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silber, Teil B_1 **(Manualul lui Gmelin de chimie anorganică**, Argintul, partea B_1) ed. a 8-a complet prelucrată, Verlag Chimie GmbH, Weinheim, Bergstr., 1971, XXV + 542 p., format 250×165 mm.

Volumul prezentat se ocupă cu combinaţiile argintului, şi anume cele cu gazele nobile, apoi cu hidrogenul, oxigenul, azotul, fluorul şi clorul, adică cu primele şase elemente din sistemul lui Gmelin al elementelor.

Cea mai mare parte din acest volum se referă la descrierea combinaţiilor binecunoscute: clorura şi azotatul de argint, apoi a oxidului de argint, a percloratului şi azoturii de argint.

Ţinînd seamă de importanţa halogenurilor de argint, la clorura de argint s-a pus preţ deosebit pe cercetarea proceselor complexe legate de descompunerea fotochimică. De asemenea sînt menţionate cercetările cu privire la reţeaua cristalină Ag-Cl, fotoconductibilitate şi proprietăţi optice. În continuarea descrierii comportării clorurii de argint, cum şi a unor ioni complecşi ai argintului cu clorul, sînt menţionate o serie de sisteme ale clorurii de argint cu cloruri ale metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, cum şi sisteme reciproce între clorura de argint cu azotaţi ai metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase. La compuşii oxigenului cu clorul, la valenţe superioare, s-a insistat mai mult asupra percloratului de argint, în special cu privire la solubilitatea şi entalpia de dizolvare, comportarea lui în soluţii apoase, cum şi în soluţii ale unor dizolvanţi organici.

În cazul combinaţiilor cu oxigenul, sînt descrişi, pe lîngă oxizi ai argintului dintre care unii au o compoziţie încă imperfect determinată, şi combinaţii complexe ale argintului (hidroxocomplecşi).

Accentuarea prezentării azotatului de argint este în concordanţă cu faptul că acest compus este punctul de plecare pentru obţinerea majorităţii celorlalţi compuşi de argint. Ca atare, în afară de aspectele de formarea, obţinerea, structura, proprietăţile cristalografice, mecanice, termice, optice, electrochimice şi chimice, ale compusului sînt discutate comportările azotatului de argint atît în soluţii apoase, cît şi în soluţii neapoase. În continuare sînt descrise circa 40 de sisteme de azotat de argint cu azotaţii de metale alcaline sau alcalino-pămîntoase.

Literatura consultată este pînă în 1969 şi, în unele cazuri, chiar mai departe. Diagramele, tabelele cum şi subtitlurile laterale (în limba engleză) contribuie la o bună consultare a lucrării.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silber, Teil A3 **(Manualul lui Gmelin de chimie anorganică**, Argintul, partea A3) ed. a -8-a complet prelucrată, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr 1971 × + 224 p. format 250×165 mm.

După ce în primele două părţi volumele argint, A1 şi A2 au fost tratate capitolele: istoric, cosmochimie, geochimie, minerale, zăcăminte, tehnologia şi obţinerea argintului, izotopi ai argintului, atomii şi moleculele, precum şi proprietăţile fizice ale metalului, în volumul A3 se continuă prezentarea unora din aspectele legate de argint ca element.

Cartea începe cu comportarea chimică a metalului atrăgîndu-se atenţia în mod special asupra acţiunii oxigenului, hidrogenului sulfurat, a halogenilor, îndeosebi a iodului. Aceste reacţii sînt favorizate de marea mobilitate a ionilor de argint în reţeaua metalică.

Tot în capitolul destinat comportării chimice a ionului argint în special cu ioni de halogenură, sînt prezentate un număr mare de reacţii catalizate de ionul Ag^+, cum sînt activarea hidrogenului sau reacţiile de oxidare, la care se consideră drept suport al oxidării argintului bivalent, Ag^{2+}, format intermediar.

Un capitol special este rezervat identificării şi determinării argintului. Sînt prezentate cele mai sensibile reacţii de identificare a argintului cu reactivi organici sau anorganici, identificări pe cale de analiză spectrală în emisie şi absorbţie, identificări prin toate metodele

cromatografice, cum şi o serie de metode speciale aplicabile de la caz la caz. În mod similar sînt arătate metode speciale de determinare în diferite metale şi nemetale, aliaje, minereuri, concentrate, ape şi aer, variate combinaţii anorganice şi organice, sol, cărbuni, alimente etc. Atenţie s-a acordat identificării şi determinării izotopilor argintului.

După un scurt capitol asupra toxicităţilor argintului şi compuşilor de argint, partea finală, a lucrării despre „argintul coloidal'' aduce o prezentare amplă a hidroxidului de argint urmată de cîteva indicaţii cu privire la organosoli, aerosoli, cristalosoli, vitreosoli, straturi subţiri, oglinda de argint.

Lucrarea cuprinde o bibliografie foarte completă şi la zi, iar un însemnat număr de date sînt rezumate sub formă de tabele sau grafice.

În concordanţă cu celelalte volume apărute pînă acum din ediţia a 8-a a enciclopediei lui Gmelin, şi acest volum conţine un sumar în limba engleză şi subtitluri la marginea textului, ceea ce este o mare uşurinţă pentru lectură.

I n. I u. I u r i e: **Indreptar de chimie analitică** (trad. din l. rusă după ediţia a treia), Editura tehnică, Bucureşti 1970, 372 p. format 147×210 mm

Un îndreptar cu tabele folositoare pentru calcularea rezultatelor analizelor chimice este util atît chimiştilor şi tehnicienilor din laboratoare de chimie analitică, cît şi studenţilor din facultăţi cu profil chimic. Ţinînd seama că în prezent lipseşte o asemenea lucrare în limba română, Editura tehnică a publicat recent o traducere după ediţia a treia a lucrării lui Iurie: „Îndreptar de chimie analitică''. Într-un volum relativ redus cartea cuprinde 53 de tabele cu caracteristicii importante, ca, de exemplu: masele atomice, masele moleculare, masele grupelor atomice şi logaritmii lor; solubilităţile în apă ale unor combinaţii anorganice şi organice; produsele de solubilitate ale celor mai importante substanţe puţin solubile, calculul rezultatelor determinărilor volumetrice (titrări acido-bazice, metode de oxido-reducere, metode de precipitare şi de formare de complecşi, titrări complexonometrice), calculul rezultatelor analizelor de gaze şi ale celor gazvolumetrice; densităţile şi concentraţiile unor soluţii indicatori (de *p*H micşti universali, de fluorescenţă, de chemiluminiscenţă, de adsorbţie, complexonometrici etc.), soluţii-tampon; potenţiale de electrod, extracţii prin solvenţi organici; principalii reactivi organici; valorile potenţialelor semiundelor polarografice pe electrodul picător de mercur; supratensiunea hidrogenului şi oxigenului pe diferiţi electrozi.

În final este dat un tabel simplificat al mantiselor cu cinci zecimale ale logaritmilor (logaritmii şi antilogaritmii). Ca anexă sînt indicate exemple de folosire a unor tabele (factorii analitici şi stoichiometrici, calcularea determinărilor volumetrice, calcularea rezultatelor analizelor de gaze, densităţile şi concentraţiile soluţiilor, cei mai importanţi indicatori acid-bazici, determinarea colorimetrică a *p*H-ului soluţiilor, potenţiale normale de oxidare faţă de potenţialul electrodului normal de hidrogen la 25°C).

Un scurt, dar bun index alfabetic ajută la consultarea îndreptarului.

ABONAŢI-VĂ

PENTRU ANUL 1972

LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE	Lei 160 (apariţie lunară)
REVISTA DE CHIMIE ANALITICĂ	Lei 100 (apariţie trimestrială)
PETROL ŞI GAZE	Lei 160 (apariţie lunară)
MATERIALE PLASTICE	Lei 150 (apariţie lunară)
REVISTA DE COROZIUNE	Lei 150 (apariţie trimestrială)

Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ŞI PETROLIERE, Bucureşti, Bd. N. Bălcescu, nr 16, sectorul I, telefon 14.72.10/int. 176 în contul de virament nr. 640.301.14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România, Filiala Sectorului I.

Costul unui abonament individual pentru cadrele tehnice, didactice, studenţi etc. lei 30.

E 1446

INDEX ALFABETIC AL AUTORILOR

A.

Alexandrescu F. 7, 422
Andreescu Gh. 7, 415; 8, 451
Andrei C. 5, 271
Angelescu Em. 11, 660
Atanasiu I. A. 9, 513
Attila Soo 8, 476
Aurescu C. 9, 525
Ausländer D. 8, 488

B.

Baciu I. 1, 6; 11, 654
Baiulescu G. 1, 51
Bălăşescu Ecaterina 7, 410
Bănulescu Virginia 2, 113
Baraf L. 11, 683
Bărbulescu N. 3, 133; 5, 269; 6, 368; 11, 645
Bazáş A. 11, 656
Bejan Cornelia 3, 165
Blidaru V. 5, 271
Blum-Lazăr L. 10, 606
Boeru R. 7, 397
Bogdan M. 2, 69
Bornaz C. 5, 269
Breckner K. 4, 231; 12, 719
Brînduş L. 1, 17
Buzaş A. 6, 327; 11,656

C.

Călin C. 6, 333
Călin S, 11, 687
Carpov A. 3, 177
Cătuneanu Rodica 10, 590
Cavadia Eugenia 3, 129; 8, 464
Cilianu-Iacobescu S. 12,707
Cernenco Aurelia 5, 307
Cociaşu C. A. 4, 227
Cociaşu C. 12, 715
Constantinescu D. 4, 213; 10, 618
Constantinescu I. Gh, 4. 207
Constantinescu M. 8, 451
Constantinescu Mioara 7, 415
Cornea A. 11, 677
Costache D. 10, 586
Costea T. 12, 711
Crişan A. 8, 488
Crişan T. 5, 307; 8, 498
Cristea L. 10, 579
Cristescu Laurenţia 2, 89
Cristian Gh. 7, 428; 9, 530
Cute E. 8, 498

D.

Dacin E. 12, 733
Danciu E. 2, 81
Daneş F. 1, 31; 5, 275
Daneş Silvia 5, 275
Dascălu Sanda 1, 23
Demian Nelly 6, 371; 9, 519
Dima M. 3, 177
Dumitrescu Al. 4, 227; 12, 715
Dutkai E. 5, 263; 8, 455
Duţă D. 1, 45

E.

Eana Sanda 4, 239

F.

Fabian C. 1, 45
Făclieru A. 4, 193
Făgărăşanu C. 6, 327; 11, 656
Filipescu L. 1, 9; 5, 287; 6, 339; 9, 533
Filotti T. 6, 351
Firoiu C. 4, 213; 10, 618
Fitori P. 3, 157; 7, 407
Floarea O. 2, 75; 6, 363
Florescu Mihail 1, 4; 5, 257; 7, 385
Floru L. 5, 301; 9, 563
Fordea Cristiana 2, 101

G.

Galaţchi G. 6, 357; 10, 610
Geană D. 9, 513; 10, 606
Georgescu Carmen 8, 498
Georgescu Maria 6, 371
Gheorghe Gabriela 6, 351
Gîdea Gabriela 8, 468
Glodeanu Emilia 12, 733
Gostea T. 8, 468;
Gothard Fr. 5, 295
Greff C. 3, 140; 5, 269
Grigoriu D. 2, 65
Grigoriu I. 8, 493
Gruder Galia 1, 23
Grünwald E. 8, 476

H.

Hass H. B. 3, 137
Hinirichs H. 3, 141
Hirsch M. 6, 347
Hitter Viorica 8, 488
Hoffmann K. H. 3, 145
Hogea I. 11, 660

I.

Iacobescu Cilianu S. 12, 707.
Iancu V. 3, 157; 7, 407
Ienciu M. 2, 97; 3, 153; 5, 283; 6, 342
Iliescu Martha 3, 171
Ionescu Irina 11, 670
Ionescu M. 12, 707
Ionescu T. 10, 590; 12, 721
Ionescu T. D. 4, 207; 7, 413; 9, 530
Ioniţă Ruxandra 6, 351
Ioniţă V. 7, 397
Ioviţă Clara 4, 193
Ioviţă V. N. 4, 193
Iovu M. 1, 13

J.

Jinescu I. Gheorghiţa 3, 159
Jinescu V. V. 8, 481

K.

Klang M. 9, 525
Knejev Maţa 11, 652
Korody Elisabeta 8, 498

L.

László T. 8, 501
Lazăr (Blum) L. 10, 606
Lazăr R. 3, 133
Leana D. 5, 283
Levinţa V. 6, 327
Löbel M. 4, 239; 7, 422
Luca C. 3, 177
Luchian Atena 4, 239; 7, 422
Lupu D. 5, 291

M.

Măcriş V. 2, 116
Mager S. 2, 107; 4, 233
Maior O. 4, 197; 10, 575
Marcu A. 4, 200
Marcus D. 12, 725
Mărcuţă P. 1, 51
Marinoiu V. 1, 45
Maza Aurelia 8, 468; 1 12, 711
Meşcov V. I. 1, 39
Mihai A. 6, 369
Mihalaş Ecaterina 2, 113
Mina C. A. 7, 410
Mitran Vasilica 4, 201
Munteanu A. 8, 498

N.

Neamţiu Ileana 11, 652
Nedelcu Gh. 6, 369
Negulescu C. A. L. 8, 498
Nicoară Gabriela 1, 711
Nicolae G. 6, 368
Nicolau Gabriela 3, 140
Nicolau P. 12, 724
Nicolescu I. V. 7, 404; 11, 660
Niculescu Gh. 7, 415; 8, 451
Niculescu S. 1, 17

O.

Oprea Fl. 2, 97; 3, 153; 5, 283; 6, 342
Oprean I. 3, 171
Ostrovschi G. M. 1, 39

P.

Panait Galina 11, 692
Panait N. 2, 97; 3, 153; 6, 342
Părăuşanu V. 5, 271; 6, 371; 7, 404; 9, 519; 11, 660
Peteu I. 9, 541; 10, 601
Petrariu I. 3, 177
Petreuş O. 3, 177
Petroianu Suzana 2, 101
Pietsch H. 6, 347
Pincovschi E. 5, 287; 6, 33; 11, 665
Pîrvu D. 4, 222
Pop Gr. 3, 397
Popa Gh. 2, 75
Popescu Al. 12, 733
Popescu Georgeta 9, 525
Popescu P. 6, 327; 11, 656
Popovici N. 1, 17
Potmischil Cornelia 5, 306
Potmischil F. 5, 306
Potop P. 1, 17
Preoteasa Marcela 10, 583

R.

Radu Jenica 7, 410
Radu Minodora 9, 525
Radu M. 10, 575
Răducanu I. C. 8, 471; 9, 556
Rădulescu Nora 12, 707
Rădulescu O. 2, 113
Regeaud J. P. 2, 105
Rogoz I. 11, 674
Rosenberg Sorela 6, 333
Russu R. 6, 351

S.

Săndulescu D. 12, 725
Sanielevici H. 2, 73
Segărceanu T. 11, 677
Simionescu C. 2, 89
Slăvoacă R. 1, 23
Seewaldt Rolf 11, 687
Stoenescu F. 11, 645
Stoicescu C. 7, 401
Strătulă C. 12, 727
Suciu I. 7, 404
Székely Gh. 4, 212

Ş.

Şerban S 4, 193; 11,656
Ştefănescu P. N. 3, 171; 6, 370; 10, 592
Şturm G. 7, 415; 8, 451

T.

Taloi D. 5, 283
Tănăsescu Ivona 11, 654
Tărăbăşanu-Mihăilă C. 5, 301; 9, 563
Tătărîm Mihaela 4, 223
Tomescu Margareta 6, 371; 9, 519
Trebillon E. 2, 105
Tudorache Gh. 9, 530
Tudorache Gherghina 7, 413
Tudose R. Z. 7, 428; 9, 550
Turtoi D. 11, 670
Turuţă Athena 5, 307

Ţ.

Ţincu Rodica 4, 239

U.

Urseanu F. 2, 73; 10, 583

V.

Vaicum Lydia 7, 435
Vărzaru Em. 12, 724
Vasilescu P. 6, 363
Vasiliu Gh. 1, 6
Vericeanu Gh. 5, 291
Vîlceanu Radu 11, 652
Vlădescu C. 4, 197
Vodă V. Gh. 4, 223
Vodnar I. 6, 321; 7, 394; 10, 579
Volin I. M. 1, 39

W.

Welther H. 4, 239
Wettroff G. 2, 105
Wexler B. 11, 690

Z.

Zaharia Ana 5, 287; 12, 721
Zăvoianu D. 3, 129; 8, 464
Zigura Nicoleta 1, 13
Zlekarnik M. 2, 65

E 1446

INDEX ALFABETIC DE MATERII

A

Acenaften (separare) 11, 652
Acenaftilen 3, 133
Acetamida (hidroliza) 8, 464
Acetat de amil 6, 371; 9, 519
Acetat de benzil (spectru RMN) 4, 234
N-acetilbenzen-sulfonamida (valorificare) 2, 73
2-acetildibenz-p-dioxin 1, 6
Acetilena (obţinere) 12, 715
Acetilena (căldura de absorbţie) 7, 404
Acetilena (descompunere) 11, 687
2-acetiltiantren (sinteza) 10, 576
Acetofenona 10, 581
Acetonă (-alcool alilic sistem binar) 2, 81
Acetonitril (obţinerea etilaminelor) 6, 327; 11, 656
ACHEMA 1970 2, 120
Acid 5-aminoorotic 8, 470
Acid azotic (consum) 2, 245
Acid azotic (la extragerea aluminei) 1, 28
Acid clorhidric (extracţia aluminei cu) 1, 25
Acid 5-clorsalicilic (purificare) 2, 113
Acid di-(2-etil-hexil)-fosforic (extracţie cu) 11, 677
Acid fenilpropanoic (spectru) 4, 234
Acid fosforic (la superfosfat conc.) 2, 89
Acid fosforic (simpozion) 3, 144
Acid -(2-furil)-acrilic (decarboxilare) 7, 401
Acid hexacloroplatinic (studiu termoanalitic) 12, 725
Acid hexafluosilicic (extracţie metale neferoase) 11, 677
Acid o-nitrofenilacetic 6, 370
Acid 5-nitroorotic 8, 469
Acid oleic (emulsie în apă) 8, 488
Acid oxalic (oxidare electrochimică) 9, 513
Acid sulfuric (progrese) 6, 374
Acid sulfuric (recuperare) 8, 506
Acid sulfuric (recuperare SO_2) 1, 17
Acid sulfuric (tehnologii, cronică) 3, 151
Acid tereftalic (obţinere) 5, 271; 11, 660
Acizi minerali (extragere) 5, 275
Acizi orto- şi izo-ftalici (izomerizare) 5, 271
Acrilonitril (producţie) 8, 503
Adsorbţie — desorbţie (izoterma) 10, 610
Aducti tiouree 3, 140
Africa de Sud (acid sulfuric din gips) 5, 312
Agitator cu palete 2, 68
Agenţi activi de supraf. (documentare) 6, 383: 7, 448
Alaiflex (parafine clorurate) 2, 105
Alchil-benzen-sulfonat de sodiu (LAS) 7, 435
Alchilfosfaţi (ca schimbători de ioni) 1, 13
Alcool alilic (sisteme binare Cu) 2, 81
Alcooli graşi (reacţii de sulfatare) 4, 212
Algeria (metanol) 5, 311
Algeria (complex gaze) 9, 570
Alumină (obţinere) 1, 23; 2, 97
Alumină (suport pentru catalizatori) 7, 404
Aluminat (soluţii) 3, 153; 4, 201
Aluminaţi de calciu 7, 410
Am reţinut pentru Dvs. 1, 55—60; 2, 120—124; 3, 182—186; 4, 245—250, 5, 308—313; 6, 373—377; 7, 438—442; 8, 503—506; 9, 565—570; 10, 628—633; 11, 696—699; 12, 737
Amberlite (aplicaţii) 3, 178; 5, 278
Amestecare 11, 683
Amide nesaturate (hidroliza) 8, 464
Amine alifatice (transportor de anioni) 6, 339; 9, 533
Amine (regenerare în proc. Solvay) 1, 9
Amine cu structuri ureice 9, 564
Aminometilpiridina 8, 470
Amino caprolactama (hidroliza) 12, 707
Amoniac (absorbţie fabr. sodei) 10, 601
Amoniac (catalizatori pentru) 3, 141
Amoniac (recuperare) 9, 530
Amoniac (îngrăşăminte) 12, 721
Amoniu grupe cuaternare (anioniţi) 3, 177
Analiza chimică organică (recenzie) 7, 400
Analiza conformaţională (prin spectr. RMN) 4, 236
Anglia. Desalinare apă de mare 10, 633
Anglia. Gamabutirolactonă 7, 442
Anglia. Metiletilcetonă 7, 442
Anhidrida ftalică (producţie, preţ) 5, 311
Anhidrida ftalică (oxidarea o-xilenului) 7, 397
Anioniţi lichizi (extragere acizi minerali) 5, 275
Antibiotice (fabrica Iaşi) 1, 3
Antibiotice (realizări) 10, 582
Antrachinon-acridonic (color, cationic) 10, 583
Apa de mare (desalinizare) 5, 291
Apatit (îndep. calciului) 10, 590
Ape reziduale (Documentare) 6, 383; 7, 448; 9, 576; 11, 703; 12, 743
Ape reziduale (neutralizare) 11, 692
Ape reziduale (recuperare Hg.) 7, 413
Ape reziduale (recuperare amoniac) 9, 530
Ape reziduale (epurare) 12, 733
Ape uzate (epurare) 8, 498
Argentina. Complex petrochimic 9, 570
Argint (recenzie) 1, 50
Ariloxi-2-propanoli (sinteza) 11, 645
Arsen (eliminare) 6, 347
Atom (structura. Recenzie) 6, 346
Automatizare (în analiza poluanţilor) 1, 54
Azonaftoli (vopsire cu) 9, 563
Azot (îngrăşăminte cu) 1, 58; 7, 389; 10, 592
Azot (izoterme adsorbţie-desorbţie) 6, 357
Azotat de amoniu (recenzie) 2, 96
Azotat bazic de bismut (schimb anionic) 11, 670

B.

BASF (procedeu prăjire pirite) 3, 148
Bauxite (prelucrare) 6, 342
Bayer (parametrii tehnologici) 6, 344
Belgia (amine grase) 5, 312; 8, 506
Belgia (antibiotice) 7, 442
Belgia (sulfură de carbon) 9, 569
Belgia (superfosforic) 5, 312
Belgia (uzină zinc) 9, 570
Benfield (procedeu eliminare CO_2) 1, 58
Bentonită (liant site moleculare) 6, 351
Benzen (ape reziduale cu) 12, 733
Benzen (coeficienţi de activitate) 2, 70
Benzilidenacetamida (hidroliza) 8, 465
Benz-1,4-dioxino-2,3-b-tioxantona (sinteza) 11, 654
Benzoat de etil (spectru) 4, 234
2-benzopirilin (perclorat) 6, 368
Biodegradabilitate (detergenţilor anionici) 7, 435
Biodegradarea agenţilor de supraf. (recenzie) 4, 244
Biostimulatori (producţie) 7, 393
Bioxid de carbon (infl. concentraţiei la sodă) 10, 605
Bioxid de sulf (recuperare) 1, 17; 8, 506
Bioxid de sulf (oxidare) 3, 157; 7, 407; 11, 665
Bismut (azotat bazic de) 11, 670
Blanc (procedeu alumină) 1, 25
Blocuri funcţionale (sodă) 8, 496
Boliden (procedeu clorurare) 3, 151
Boliden (prăjire pirite) 3, 148
Bordeaux S (colorant) 10, 588
Brazilia (ciment) 8, 506
Brazilia (paration) 7, 442
Bretschneider (procedeu alumină) 1, 26
Brevete 3, 170; 3, 136; 3, 139; 4, 238
Bromura de benziliden (prop. fizice). 5, 306
Bromura de propil (spectru) 4, 234
Brun reactiv (colorant) 6, 335
Buchener (proc. obţinere alauni) 1, 27
Bulgaria (ind. chimică) 7, 442
Bulgaria (sulfură de carbon) 5, 311; 9, 569

C.

Calcule chimice (metodă iterativă) 1, 39
Calcule chimice (recenzie) 1, 30
Căldură de adsorbţie (deter. cromatografică) 7, 404
Calorimetrie (conferinţa internaţ.) 5, 300
CAMM (Clor Alkali Markt Modell) 8, 494
Canada (ureoformaldehida) 3, 186
Canada (nichel) 6, 377
Caolină (site moleculare) 6, 351

Carbid (producţie) 3, 171
Carbonatarea (în fabric. sodei) 9, 541
2-carbmetoxitiantren (preparare) 10, 576
2-carboxitiantren (preparare) 10, 576
Cărbuni fosili (îngrăşământ ionitic) 4, 207
Cataliză (Documentare) 1, 61; 2, 125; 3, 187; 4, 251; 5, 314; 6, 378; 7, 443; 8, 507; 9, 571; 10, 634; 11, 700; 12, 743
Cataliză (conversie CO) 4, 193
Cataliză (oxidare SO_2) 3, 157; 7, 407
Cataliză (recenzie) 5, 319
Cataliză bazică (hidroperoxizi) 10, 579
Catalizatori (alumină — Pd.) 7, 404
Catalizatori (sinteza amoniacului) 3, 141
Catalizatori (NiO — CoO pe alumină) 6, 369
Catalizatori (prin impregnare) 6, 329
Catalizatori (compoziţie) 5, 307
Catalizatori (oxidare o-xilen) 7, 397
Catalizatori (ioniţi) 9, 519
Catalizatori solizi (microtextură) 6, 357; 10, 610
Cationic (colorant antrachinon-acridonic) 10, 583
Cationit silicios 7, 413
Cationit „Vionit CS-1" 7, 394
CCO (eficienţă epurare) 8, 498
Cehoslovacia (acid sulfuric) 9, 569
Cehoslovacia (etilenă) 7, 442
Cehoslovacia (ind. chimică) 10, 632; 11, 696
Cehoslovacia (îngrăşăminte complexe) 10, 633
Cehoslovacia (oxosinteză) 4, 250
Cenuşi de pirită (desarsenizare, decuprare) 6, 347
Cereale (producţie medie) 7, 386
Chemico (procedeu melamină) 4, 230
Chemisorbţie (recenzie) 5, 319
Chimie analitică (Congres internaţ.) 5, 300
Chimie analitică (Doc. 1, 64 2, 130; 3, 192; 4, 255; 5, 318; 6, 383; 7, 448; 8, 511; 9, 575; 10, 638; 11, 704; 12, 745
Chimie anorganică (Doc.) 1, 62; 2, 126; 3, 189; 4, 252; 5, 316; 6, 380; 7, 445; 8, 508; 10, 635; 11, 701; 12, 744
Chimie fizică (pentru laboranţi) 5, 320
Chimie fizică (Doc.) 1, 61; 2, 125; 3, 187; 4, 251; 5, 314; 6, 378; 7, 443; 8, 507; 9, 571; 10, 634; 11, 700; 12, 743
Chimie organică (Doc.) 1, 64; 2, 128; 3, 190; 4, 253; 5, 317; 6, 381; 7, 446; 8, 509; 9, 574; 10, 637; 11, 703; 12, 745
Chimie pură şi aplicată (Congres internaţ.) 5, 300
Chimia (ramură de bază) 5, 260
Chimizarea agriculturii (conferinţă) 7, 383
Cianamida de calciu 3, 171
Cicloadiţii 1,3-dipolare 3, 133
Ciclohexilamina (sinteza) 5, 263; 8, 455
Cicloolefine 3, 134
Ciclopentena 3, 133
Cincinal (sarcini) 8, 449
Cinetică (Doc.) 1, 61; 2, 125; 3, 187; 4, 251; 5, 314; 6, 378; 7, 443; 8, 507; 9, 571; 10, 634; 11, 700; 12, 743
Cinetica uscării (aspecte noi) 7, 428
Cîmp ultrasonic (preparare emulsii) 8, 488
Clor (procesul Kel) 3, 137
p-clorbenzonitriloxid 3, 134
2-clormetiltiantren (sinteze pe bază de) 10, 575
5-clorsalicilic acid (purificare) 2, 113
Clorura de alil 7, 415; 8, 451
Cloruri metalice (presiuni vapori) 3, 148
Clorura de vinil monomer 7, 439
Coeficienţi de activitate la diluţie 2, 70
Coeficient de amestecare 3, 159
Coeficient de determinaţie 1, 46
Coeficient de regresie 8, 461
Coeficient de variaţie 1, 49
Coloane de precipitare (compoziţie lichid) 9, 543
Coloranţi (Doc.) 4, 255
Colorant cationic (antrachinonacridonic) 10, 583
Coloranţi (valorif. N-acetilbenzen-sulfonamidei la) 2, 73
Coloranţi reactivi (comportare la lumină) 6, 333
Combinatul chimic Craiova (foto) 8, C_1; 9, C_1
Combinatul de îngrăşăminte Tg. Mureş (foto) 7, C_1
Combinatul petrochimic Piteşti (foto) 5, C_1
Comisia economică pt. Europa (simpozion) 9, 532
Compoziţia de faze (metoda magnetică) 4, 200
Conducerea întrep. din ind. chimică 4, 246
Conducte de sticlă (fabrica Turda) 1, 16; 2, 115
Conferinţă internaţională (calorimetrie) 5, 300
Conferinţă internaţională (ind. chimice) 8, 492
Congrese (calendar) 3, 193; 5, 300
Concentraţii mici (recenzie) 1, 50
Conjunctura ind. chim. ţări capitaliste 7, 440
Consfătuire naţion. de farmacie)cronică) 10,582
Control calitate (conducere şi organizare) 1,21
Conversie (CO la CO_2)
Coroziune (Doc.) 1, 62; 3, 189; 7, 444; 8, 508
Coroziune (conferinţă internaţ.) 5, 300; 11 653
Coroziune (costuri ind. chimică) 9, 569
Cristalizare dirijată (Scurte comun.) 8, 501
Cromatografie în faza gazoasă (recenzie) 1, 50
Cromatografie în faza gazoasă (curs postunivers.) 6, 356
Cronica 1, 21; 3, 151; 4, 268; 5, 300, 303; 6, 332; 7, 382; 8, 467, 492; 9, 518, 532; 10, 582, 617; 11, 664; 12, 732, 747
CSIRO (obţinerea aluminei) 1, 26
Cumen (hidroperoxidare) 6, 321
Cumen (descompunere) 7, 394
Cuplaj spin-spin 2, 107
Cupru (depunere) 10, 607
Cuptor cu cuvă (cenuşi de pirită) 6, 347
Cuptor cu etaje (prăjire pirite) 3, 146

D

DDC (control digital direct) 8, 495
D2EHPA (di-(2-etilhexil) fosfat) 1, 13; 11, 677
Decalină (aducţi) 3, 140
Decarboxilare (acidului -(2-furil) acrilic) 7, 401
Depuneri metalice (pe material plastic) 10, 606
Desalinizare (apei de mare) 5, 291
Despicarea semnalelor (spectroscopie RMN) 2, 107
Detergenţi anionici (de tip LAS) 7, 435
Detergenţi (în R.P.U.) 6, 338
Detrex-SD (procedeu) 2, 129
Desarseniere (prăjire pirite) 3, 147
Di-n-alchilfosfaţi (sinteza) 1, 13
Diagrama DTA (ZnO) 2, 103
Dibenz-*p*-dioxin-2-carboxilic 1, 6
Dibenz-Tiepin-11-ona (reacţii cu) 4, 197
Dibenz-*p*-dioxin (sinteze) 1, 6
o-diclorbenzen (extracţia S) 5, 288
Difenil (extracţia S cu) 5, 290
N,N'-difeniluree (derivaţi) 5, 301
Difuzivitate mutuală 12, 727
2,5-dimetilfenil-acetonitril 3, 129
Dimetilfenilcarbinol 10, 581
2(p,p'-dimetoxidifenil)-metil-imidazolina (sinteza) 4, 222
Dispersie (menţinere) 2, 67
Diverse (Doc.) 1, 65; 2, 130; 4, 256; 5, 318; 6, 384; 7, 448; 8, 511; 9, 576; 11, 704; 12, 747
Dobane (biodegradabilitate) 7, 436
Documentare (în domeniul chimiei) 3, 183
Documentare 1, 61—65; 2, 125—130; 3, 187—192; 4, 251—256; 5, 314—318; 6, 378—384; 7, 443—448; 8, 507—511; 9, 571—576; 10, 634—638; 11, 700—704; 12, 743—747
Dozare automată (pentru componenţi lichizi) 4, 231
Duolite A-140 3, 178

E.

Echilibru de faze (diagrame, recenzie) 9, 562
Ecuaţii de regresie (calculul instalaţiilor) 1, 45
Egipt (Complex de îngrăşăminte) 5, 311
Electrocristalizare (metale, medii topite) 8, 471
Electrodepunere (metale refractare) 9, 557
Electrozi poroşi (cercetarea structurii) 10, 624
Emulsii (în cîmp ultrasonic) 8, 488
Emulsii (stabilitate) 9, 525
Energie electrică (în ind. chimică) 5, 308
Epurare (ape reziduale) 12, 733
Esterificare (interpretare cinetică) 9, 519
Eter izopropilic (extracţia Fe cu) 1, 25
Etilamine (din acetonitril) 6, 327; 11, 645
Etilbenzen (ape reziduale cu) 12, 733
Etena (obţinere) 12, 715
Etilena (căldura de absorbţie) 7, 404
Etilena (Producţia în Europa) 3, 184
Etilena (regim tehnologic) 2, 116

Expoziţii 3, 193; 9, 518
Extracţie lichid-lichid 3, 165

F.

FAA (acid furilacrilic) 7, 401
Fabrica de antibiotice-Iaşi (15 ani de existenţă) 1, 3
Farmacie (Consfătuire naţională) 10, 582
Fenilacetat de metil (spectru) 4, 234
N-fenil-N'-(1-naftil)-uree (derivaţi) 9, 563
Fermentaţie (simpozion internaţ.) 5, 300
Filmele de lichid (hidrodinamică) 6, 363
Finlanda (îngrăşăminte) 4, 250
Finlanda (polistiren) 9, 570
Fizica corpurilor solide (conferinţă) 5, 303
Flacăra imersată (aplicaţii) 12, 715
2-formiltiantren (sinteza) 10, 577
Fortran 1, 49
Fosfat monopotasic 9, 533
Fosforit (Israel) 2, 90
Fosfor (îngrăşăminte cu) 7, 390
Fosfor (derivaţi cloruraţi) 4, 197
Fosfor (compuşi anorganici) 1, 22
Franţa (acid tereftalic) 9, 570
Franţa (adezivi sint.) 9, 569
Franţa (dioctilftalat) 3, 186
Franţa (îngrăşăminte) 4, 250; 5, 312; 6, 377
Franţa (parafine lineare) 5, 312
Franţa (proteine din petrol) 6, 377
Franţa (polietilenă) 8, 506
Furfurilidenacetamida (hidroliza) 8, 465

G.

Galvanizare (neutralizarea apelor rezid.) 11, 692
Galvanostatică (metoda) 10, 622
Gaze reziduale (captare SO_2) 1, 20
R. D. Germană (ind. chimică) 6, 326
R. D. Germană (acid sulfuric) 5, 312
R. F. a Germaniei (anhidrida maleică) 9, 570
R. F. a Germaniei (acid sulfuric) 3, 186
R. F. a Germaniei (izopren) 4, 250; 7, 442
R. F. a Germaniei (izomerizare xilen) 9, 569
R. F. a Germaniei (metanol) 6, 376
R. F. a Germaniei (semiconductori) 8, 506
R. F. a Germaniei (tetrahidrofuran) 7, 442
R. F. a Germaniei (fosfat dicalcic) 4, 250
Gibbs — Duhem (ecuaţii) 5, 295
Grecia (îngrăşăminte complexe) 9, 569; 10, 633
Grupul industrial Petrochimie Borzeşti (foto) 6, C_1
Grupul industrial Petrochimie Borzeşti (brevete) 3, 170; 4,238

H.

Hematoxilină 10, 588
Heptan (ca solvent) 2, 70
Hexacloroplatinatul de amoniu 12, 725
Hexan (coeficient de activitate) 2, 70
n-hexan-benzen (sistemul) 5, 295
HDEHP (extracţii Cu) 11, 677
Hidrodinamica (în filme de lichid) 6, 363
Hidroliza alcalină (amide nesaturate) 8, 464
Hidroperoxidare (cumen) 6, 321
Hidroperoxid de cumen (descompunere) 7, 394; 10, 579
N-Hidroxietil-1-amino-3-alcoxi (sinteza) 11, 645
Hipoclorurare (clorura de alil) 8, 451
Histeresis (ipoteza Cohan) 10, 612
Houdry (ciclohexan) 6, 376

I.

ICCF (sesiune comunicări) 6, 332
Incendii (prevenire şi combatere) 2, 88
INCHEBA 1971—1972 (cronică) 10, 617
India (acid sulfuric) 9, 570
India (apa grea) 5, 311
India (etilena) 7, 442
India (îngrăşăminte) indiu extracţie, 11, 677
Indol (sinteza. Scurte comunicări) 6, 370
Industrie anorganică (Doc.) 1, 62; 2, 127; 3, 189; 5, 316; 6, 380; 7, 445; 8, 509; 9, 572; 10, 636;
Industria chimică (conjunctură) 7, 440
Industria chimică (conferinţă internaţ.) 8, 492
Industria chimică (consum energie electrică) 5, 308
Industria chimică (eficienţa economică) 6, 375
Industria chimică (în R. D. Germană) 6, 326
Industria chimică (PCR-făuritorul unei puternice) 5, 257
Industria chimică (realizări şi perspective) 1, 1; 12, 705
Industria chimică (în ţări capitaliste) 9, 566; 11, 697
Industria chimică (în ţări socialiste) 9, 565
Industrie organică (Doc.) 1, 64; 2, 129; 3, 191; 4, 254; 5, 317; 6, 382; 7, 447; 8, 510; 9, 574; 10, 637; 11, 702 12, 745
Influenţa climei asupra instalaţiilor (simpozion) 9, 532
Inginerie chimică (congres) 5, 300
Inginerie chimică (Doc.) 1, 62; 2, 126; 3, 188; 4, 251; 5, 315; 6, 379; 7, 444; 8, 508; 9, 572; 10, 635; 11, 701; 12, 744
Ingineria reacţiilor (simpozion) 5, 303; 11, 653
Instalaţii din ind. chimică (întreţinere) 4, 248
Instalaţie pt. fluorură de amoniu 5, 312
Institutul de cercet. ştiinţif. pt. protecţia muncii 8, 467
Institutul Petrochim Ploieşti (brevete) 3, 170
Instit. Politehnic (sesiune) 5, 268
Iod-cicloxexan (aducţi) 3, 140
IPRAN-Bucureşti (brevete) 3, 139
IRAN-Îngrăşăminte complexe 7, 441
Islanda (îngrăşăminte) 3, 186
Isocianaţi 5, 301
Israel (acid fosforic) 4, 250
Israel (metanol) 4, 249
Israel (polistiren) 7, 442; 9, 570
Italia (acid azotic) 5, 312
Italia (instalaţie coloranţi) 10, 632
Italia (produse chimice pt. hîrtie) 6, 376
Italia (toluen diizocianat) 9, 570
Iteraţia simplă (metoda substituţiilor succesive) 1, 39
Investiţii ind. chim. (în ţări capitaliste) 10, 629
Investiţii (dinamica în ind. chim.) 5, 259
Investiţii (eficienţa economică) 6, 375
Izoftalat de potasiu (izomerizare) 5, 273
Izoterme adsorbţie-desorbţie (azot) 6, 357
Izoterme adsorbţie-desorbţie (catalizatori) 10, 610
R. F. S. Iugoslavia (acid sulfuric) 7, 442
R. F. S. Iugoslavia (bicromat) 9, 570
R. F. S. Iugoslavia (clorură de vinil) 9, 569
R. F. S. Iugoslavia (fosfor electrotermic) 4, 249
R. F. S. Iugoslavia (Petrochimie) 7, 442
R. F. S. Iugoslavia (sodă calcinată) 5, 312

Î.

Îngrăşăminte chimice (simpozion) 8, 505
Îngrăşămînt complex N — P (obţinere) 12, 721
Îngrăşăminte compuse (recuperare SO_2) 1, 17
Îngrăşăminte minerale (recenzii) 2, 96
Îngrăşăminte (Doc.) 1, 63; 2, 128; 4, 253; 5, 316; 8, 509; 9, 573; 11, 702; 12, 745
Îngrăşăminte (cu azot) 10, 592; 11, 674
Îngrăşămînt ionitic amoniacal (din cărbuni) 4, 207
Îngrăşăminte (eficienţa economică) 7, 385
Îngrăşăminte (utilizări) 10, 593
Îngrăşămînt (pe bază de sulfat de amoniu) 5, 312

J.

Japonia (anhidrida maleică) 10, 633
Japonia (formaldehida) 9, 569
Japonia (acid citric) 6, 377
Japonia (fenol) 6, 377
Japonia (hidrosulfit de sodiu) 8, 506
Japonia (nylon-polimer) 9, 570

K.

Kastel (cationit) 7, 413
Kel (procesul pt. clor) 3, 137
Kieselgur (suport catalizator) 7, 407
King (reacţia) 1, 6
Knoevenagel-Michael (condensare tip) 6, 371

L.

Lacuri şi vopsele (Doc.) 3, 190; 6, 380; 7, 447; 9, 575
LAS (alchil-benzen-sulfonat de sodiu) 7, 435
LDK (Lurgi-Duisburger-Kupferhütte) 3, 150
Lewatit 3, 178
Ligniţi (adsorbţie pe) 4, 208
Lizina (sinteza) 12, 707
Lurgi (cuptor rotativ) 3, 146
Luxemburg (aer lichid) 8, 506

M.

MAP (fosfat monoamoniacal) 2,124
Markov (procese) 4, 223
Marlon (biodegradabilitate) 7, 436
Maşini electronice de calcul (aplicaţii) 8, 493
Material plastic (depuneri metalice) 10, 606
Materii prime (asigurarea industriei) 3, 182
Materiale umede (uscare) 9, 550
Matricea (calcul) 8, 463
Mărimi termodinamice de exces 2, 69
Medicamente (Doc.) 1, 64; 3, 192; 6, 383; 99, 574; 10, 638; 11, 703
Medicamente de uz veterinar 7, 393
Medii topite (electrochimia) 9, 556
Melamina (obţinere) 4, 227
Mercur (recuperare din ape reziduale) 7, 413
Metale (electrocristalizare) 8, 471
Metale neferoase şi rare (Doc.) 1, 63; 2, 128; 3, 190; 4, 253; 5, 316; 6, 381; 7, 445; 8, 509; 9, 573; 10, 636; 11, 702 12, 745
Metale neferoase (extracţie) 11, 677
Metale refractare (electrodepunere) 9, 557
Metanol (presiune joasă) 1, 57
Metilen-*bis*-ciclohexanonă (aducţi) 3, 140
2-metiloltiantren (sinteza) 10, 576
4-metil-2-tiouracil 8, 469
Metoda magnetică (compoziţie de faze) 4, 200
Mexic (fluorură de aluminiu) 5, 312
Modelele proceselor complexe 1, 45
Mohlmann (indice) 8, 499
Molibdat de fer 4, 200
Monoetilamine (obţinere catalizator selectiv) 6, 327
Monomeri (progrese în obţinere) 8, 504

N.

Nefeline (obţinere alumină din) 2, 97; 3, 153
Nichelare (lucioasă) 8, 476
Nichelare (polarizare catodică) 10, 608
Nitrili nesaturaţi (sinteză, structură) 3, 129
Nitriloxizi aromatici (cicloadiţii) 3, 133
Nitrobenzilidenacetamida (hidroliza) 8, 465
Nobel (premiu în chimie) 3, 181
Norvegia (concentrat ilmenitic) 3, 186
Nusselt (ecuaţia) 6, 363

O.

Octahidroxantilin (săruri) 6, 368
Olanda (amoniac) 9, 569
Olanda (fracţionare aer) 6, 376
Olanda (metanol) 9, 576; 10, 633
Olanda (Metilizobutilcetona) 6, 376
Olanda (solvenţi cloruraţi) 4, 250
OPIVOT (subprogram) 1, 47
Optimizare (procese chimico-tehnologice) 1, 39
Optimizare (recenzie) 3, 156
Organizare (Doc.) 3, 192
Ortoftalat de potasiu (izomerizare) 5, 273
Oxidare catalitică (reacţii) 10, 586
Oxidare electrochimică (acid oxalic) 9, 513
Oxid de Zn catalitic activ 2, 101
Oxizi metalici micşti (obţinere) 12, 724
Oxosinteză (industria de) 1, 55
OSW (procedeu obţin. melamina) 4, 229

P.

Pakistan (complex Petrochimie) 7, 442
Parafină (emulsii stabile) 9, 525
Parafine clorurate (stabilizare) 2, 105
P.C.R. făuritorul unei puternice ind. chim. 5, 257
Pat fluidizat (procedeu Boliden-pirite) 3, 148
P.C.I. (în regulamente de fabricaţie) 2, 88
N-pentan-benzen (sistemul) 5, 297
Pentoxid de fosfor (în îngrăşăminte) 12, 721
Pentoxid de vanadiu (catalizator) 7, 407
Permutit 3, 178
Pesticide (producţie) 3, 152; 7, 391
Petrochimie (Doc.) 6, 383; 9, 575; 10, 636
Petrochimie (modele procese complexe) 1, 45
Petrochimie (probleme actuale) 7, 438
Picături (transfer de masă) 2, 75
Pile de combustie 4, 213; 10, 618
N-piperidilamide 1, 8
Pirimido (5,4-d)-pirimidina 8, 468
Pirite (prelucrare) 3, 145
Piroliză (randamente la) 2, 116
Plante medicinale (cultura) 1, 5
Planul cincinal (sarcinile chimiei) 5, 261; 11, 642; 12, 705
Plumbul (recenzie Gmelin) 1, 30
Polarizare catodică 8, 477
Polimeri sintetici (instal. experiment.) 7, 441
Polimetacrilat de metil (uscare) 7, 433
R. P. Polonă (dimetiltereftalat) 4, 249
R. P. Polonă (îngrăşăminte) 3, 186; 8, 506
R. P. Polonă (polietilenă) 5, 312
Poluare (Doc.) 6, 383; 11, 703
Poluare (ape) 5, 309
Poluare (simpozion) 5, 268
Poluare (atmosferă) 1, 51; 11, 690
PONA (compoziţia benzinelor) 2, 116
Ponderea ind. chimice 5, 259
Porozimetru 10, 626
Portocaliu reactiv 6, 336
Potenţiostatic (schemă circuit) 9, 513
Problemele actuale ale ind. petrochim. 7, 438
Procese chim.-tehnol. (metodă iterativă de calcul) 1, 39
Procedeul schimburilor 1, 45
Procedeul Shell (oxidare parţială) 1, 56
Produse chimice (desfacere) 7, 421
Program de calcul (schemă logică) 1, 47; 8, 463
Propenoxid (sisteme binare cu) 2, 81
2-propionilbenz-*p*-dioxin 1, 8
Prospro (program) 8, 495
Protoni (geminali, vicinali etc.) 2, 108
Pyrotol (benzen de înaltă puritate) 8, 506

R.

Radiochimie (Doc.) 1, 63
Raport de amorsă (descomp. sol. de aluminat) 4, 201
Reacţii autocatalitice 4, 224
Reactivitate solide (colocviu internaţ.) 5, 303
Reactor chimic (recipient de amestecare ca) 2, 65
Reacţii catalitice (de oxidare) 10, 586
Recatro (procedeu oxosinteză) 1, 56
Recenzii 1, 30, 50; 2, 96; 3, 156; 194; 4, 226, 244; 5, 319, 320; 6, 331, 346; 7, 400, 421; 9, 562; 12, 748
Reformare (cu aburi) 1, 56
Reologică (ecuaţie stare) 8, 481
Rezonanţă magnetică nucleară (aplicaţii) 2, 107; 4, 233; 11, 649
Rezervoare cilindrice oriz. sub presiune) 7, 422
Ribeclor (parafine clorurate) 2, 105
Rocă fosfatică — Israel 2, 90
„România se prezintă" Dusseldorf 9, 518
Roşu reactiv 6, 334
Rubiniu reactiv 6, 336

S.

Sahara Spaniolă (roci fosfatice) 7, 442
Sardinia (izomerizare xilen) 4, 250
Săruri alcaline (obţinere) 6, 339
Schemă logică (program de calcul) 1, 47; 8, 463
Schimbători de anioni (degradare) 3, 177
Schimbători de ioni (catalizare, esterificare) 9, 519

Schimbători de ioni (lichizi) 1, 13
Schimb anionic (azotat bazic de Bi) 11, 670
Schimb ionic (recuperare NH_3) 9, 530
Schimb ionic (recuperare Hg) 7, 413
Schimb ionic (zeoliţi) 1, 31
Scurte comunicări 2, 73; 3, 140; 4, 200, 212, 222, 231; 5, 301, 304; 6, 368; 8, 501; 12, 719, 724,
Semiconductori (Doc.) 2, 128; 3, 190; 4, 253; 5, 317; 6, 381; 7, 445; 8, 509; 9, 573; 10, 637; 11, 703
Semnalizator de nivel (scurte comunicări) 12, 719
Sesiune comunicări ICCF 1971 6, 332
Sesiune comunicări (Inst. Politehnic) 5, 268
Sesiune ştiinţifică (Inst. cercet. pt. protecţia muncii) 8, 467
Shell (procedeu oxosinteză) 1, 56
Sicilia (complex chimic) 3, 186
Sicilia (sulfat de potasiu) 9, 570
Silicagel (suport catalizator) 7, 407
Silicoaluminaţi naturali 1, 24
Sinterizarea nefelinei 2, 97
Simpozion (fermentaţie) 5, 300
Simpozion (poluare) 5, 268
Sisteme de amestecare (criterii alegere) 11, 683
Sisteme binare 2, 81
Sisteme ciclice nesaturate pentaatomice 3, 133
Sisteme disperse (lichid-lichid) 7, 415; 8, 451
Sistemul Fe_2O_3 — Cr_2O_3 (proprietăţi) 4, 193
Sisteme similare (echilibru L — V) 5, 295
Site moleculare (granulare) 6, 351
Sodă (fabricare) 9, 541
Sodă (absorbţia amoniacului în fabric.) 10, 601
Sodă (proc. cu amină) 1, 9
Sodă calcinată (blocuri funcţionale) 8, 496
Solvay (procedeu modificat) 1, 9
Solvay (polietilenă presiune joasă. Instal.) 8, 506
Solvenţi cloruraţi 2, 122
Solvenţi organici (extracţia S cu) 5, 287
Solvenţi selectivi (mărimi termodinamice) 2, 69
Spania (celuloză albită) 8, 506
Spania (ciclohexan) 6, 376
Spania (fosfat de amoniu) 5, 312
Stamicarbon (proc. obţinere melamina) 4, 228
Standardizare (optimizată) 7, 422
Stare reologică (ecuaţie) 8, 481
Statistică (modele procese complexe) 1, 45
Stiren (ape reziduale cu) 12, 733
Substanţe fitofarmaceutice (Doc.) 8, 511; 9, 575; 10, 638
Substanţe pure (Doc.) 1, 63; 2, 128; 3, 190; 4, 253; 5, 317; 6, 381; 7, 445; 8, 509; 9, 573; 10, 637
Substanţe solide (nivel) 12, 719
Substanţe superficial active (efecte) 3, 165
SUA (alcool etilic din etilenă) 5, 313
SUA (anhidridă ftalică-BASF) 5, 313
SUA (capacităţi de producţie) 10, 628
SUA (control cu ordinatoare) 8, 506
SUA (hidroxilamină) 3, 186
SUA (ignifugare cu borat de Zn) 5, 313
SUA (insecticid SBP — 1382) 6, 376
SUA (lichefiere SO_2) 9, 569
SUA (metanol) 9, 569
SUA (pirocatecol şi gaiacol) 9, 570
SUA (regenerare acid sulfuric) 4, 249
SUA (sulfat de amoniu din gips) 6, 377
SUA (*p*-terţiarbutilfenol) 3, 186
SUA (toluendiizocianat) 8, 506
Suedia (fabrică acid fosforic) 5, 311
Sulfatiazol (valorificarea unui deşeu) 2, 73
Sulf (derivaţi cloruraţi) 4, 197
Sulf (extracţie) 5, 287
Sulf (industria) 2, 121
Sulf (preţ şi consum) 3, 145
Superfosfat concentrat 2, 89

T.

Tantal (recenzie, Gmelin) 6, 331
Tao (analiza consistenţei termodinamice) 5, 295
Tehnica RMN (struct. subst. organice) 4, 233
Tehnologia acidului fosforic (progrese) 6, 373
Termodinamică (conferinţă internaţ.) 5, 300
Termodinamică (ciclohexilamina) 5, 263
Tetracloretan (extracţie sulf) 5, 289
Tetraclorpirimido-pirimidină 8, 470
1,2,3,4-tetrahidro-8-carboline (sinteza) 5, 269
Texas (sulf din gips) 8, 506
Tiantren (sinteza) 10, 576
Tiomorfolide (sinteza) 1, 8
Tiouree (puritatea aducţilor) 3, 140
Titrarea în medii neapoase (recenzie) 3, 194
o-tolilacetonitril (nitrili derivaţi de la) 3, 129
Topsoe (program calculator pt. NH_3) 1, 58
Transfer difuzional (calculul vitezei) 8, 453
Transfer de masă (în extracţia lichid-lichid) 3, 165
Transfer de masă (picături) 2, 75
Transportori de anioni (amine alifatice) 6, 339
1,2,3,-triclorpropan 8, 451
Trietilamina (separare) 1, 11
Turbă (reţinere ioni pe) 4, 210
Turcia (complex răşini sintetice) 10, 633
CIC Turnu Măgurele (macheta instal. captare SO_2) 1, 20

U.

Ulei de absorbţie (separarea acenaftenului) 11, 652
Ulei de floarea soarelui (emulsie) 8, 490
Ulei de transformator (emulsie) 8, 489
Ultrasonic (emulsie în cîmp) 8, 488
Ultravid (recenzie) 5, 319
Umiditate (curbe de distribuţie) 7, 434
R. P. Ungară (ind. detergenţi) 6, 338
R. P. Ungară (dezvolt. ind. chimice) 2, 80
R. P. Ungară (acid sulfuric) 5, 312
R. P. Ungară (alumină) 10, 632
R. P. Ungară (îngrăşăminte complexe) 3, 186
Uree (melamină din) 4, 227
Uree (produşi noi din) 12, 711
URSS (acid azotic) 4, 249
URSS (acid sulfuric din pirite) 9, 569
URSS (amoniac) 5, 311
URSS (apatită) 4, 250
URSS (azotat de potasiu) 4, 249
URSS (etilenă) 5, 311
URSS (fosfaţi de uree) 10, 633
URSS (fosfat monoamoniacal) 4, 249
URSS (Metoda Kellogg) 5, 311
URSS (paraxilen) 5, 312
URSS (peroxizi organici) 9, 569
URSS (Petrochimie) 4, 250
URSS (polietilenă de presiune mare) 4, 249
URSS (poliuretan) 9, 569
URSS (sulfură de carbon) 9, 569
Uscare (cinetica) 7, 428
Uscare (mecanism) 9, 550
Utilaj chimic 2, 120; 4, 239
Uvicord (înregistr. proteine la) 7, 437
Uzină petrochimică (epurarea apelor uzate) 8, 498
Uzina chimico-metalurgică Neferal Buc. (brevete) 3, 136
USAS Năvodari (brevete) 3, 139
Uzinal (poluare în perimetru) 11, 690

V.

Veterinar (medicamente de uz) 7, 393
Vibrofluidizat (strat) 3, 159
Vinilfuran (alfa) 7, 401
Vionit (cationit) 7, 394; 7, 413; 10, 591
Viscoelastoplastic (model Carp) 8, 485
Viteza de absorbţie 2, 67
Volatilizare clorurantă (prelucr. pirite) 3, 149

W.

Wiezor (subprogram) 1, 47
Wofatit 10, 591
Wolfe (metoda de calcul) 1, 39

X.

o-xilen (oxidare) 7, 397
p-xilen (studiul interacţiunilor) 11, 660

Z.

Zeoliţi (echilibre de schimb ionic) 1, 31
Zerolit 3, 178; 10, 591
Zguri neferoase (prelucrare) 5, 283
ZnO (catalitic activ) 1, 101
Zooforturi (producţie) 7, 393

Articole de interes general

1, 1 Realizări şi perspective în industria chimică din România.
1, 3 15 ani de existenţă a fabricii de antibiotice — Iaşi.
1, 4 Expunerea tov., Mihail Florescu Ministrul Ind. Chimice la sesiunea ştiinţifică festivă de la fabrica de antibiotice — Iaşi.
2, 80 Dezvoltarea Ind. Chimice în R. P. Ungară.
2, 88 Prevenirea şi combaterea incendiilor - un atribut important al regulamentelor de fabricaţie.
3, 181 Premiul Nobel în chimie.
5, 257 Partidul comunist Român făuritorul unei puternice industrii chimice.
6, 338 Dezvoltarea şi perspectivele industriei de detergenţi în R.P.U.
7, 385 Unele sarcini ale industriei chimice privind intensificarea producţiei agricole.
8, 449 Pe calea înfăptuirii marilor sarcini ale cincinalului.
11, 642 Legea pentru adoptarea planului cincinal de dezvoltare economico-socială a R. S. România pe 1971—1975 (extras).
12, 705 Ce va însemna cincinalul 1971—1975 pentru industria chimică.

Autori recenzaţi în coloanele revistei

Albert F. 7, 400
Bărbulescu N. 7, 400
Bergmann H. 5, 320
Chivu G. 2, 96
Fiedler H. 1, 30
Glück Andrei 3, 156
Gmelin (Handbuch) 1, 30; 1, 50; 4, 226; 6, 331
Greff C. 7, 400
Gyennes Istvan 3, 194
Hölszky C. 7, 400
Juillet F. 5, 319
Kolbel H. 7, 421
Korenman I. M. 1, 50
Kretzschmar E. 4, 226
Moldovan I. 2, 96
Pal I. 9, 562
Pany Victor 2, 96
Piringer O. 1, 50
Popovici N. 2, 96
Richter G. 6, 346
Schulze J. 7, 421
Swisher R. D. 4, 244
Tamas F. 9, 562
Tătaru E. 1, 50
Trieglaff K. 5, 320
Van Nieuwenhuyze 5, 319

Autorii de brevete de invenţie rezumate în revistă

Adrian Liviu 3, 139
Anton Ion 3, 170; 4, 238
Drăgan Lidia 3, 136
Fitori Peter 4, 238
Ghejan Ion 3, 170
Iacob Victor 3, 170; 4, 238
Iacobescu Silvia 3, 136
Iancu Vasile 4, 238
Panait Smaranda 3, 136
Petruc Teodor 3, 170
Popa Dan 3, 136
Popovici Nicolae 3, 139
Rotaru Cornel 3, 17
Stanciu Ion 3, 136
Stănescu Liviu 4, 238
Stoica Margareta 3, 139

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice Bucureşti din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bd. N. Bălcescu nr. 16, sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamente pentru biblioteci, cabinetele tehnice individual se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu. nr. 16 cont 640—301—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamente individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică « Arta Grafică ». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE
ȘI COLORANȚI

FABRICA DE ANTIBIOTICE - IAȘI

PRODUCE

AMPICILINA sodică

6 — (D) — α-*aminofenil acetamido penicilat de sodiu*

Acțiune terapeutică: Ampicilina este o penicilină semisintetică, cu spectru larg, rezistentă la acțiunea acizilor, dar inactivă de către penicilinază. Spectrul său de acțiune cuprinde germeni Gram negativi (Esch coli, Proteus vulgaris și mirabilis, salmonella, Shigela, H. influenzae Neisseria catarrhalis) și Gram pozitivi (Staphilococus aureus, Streptococcus haemoliticus, viriolans și faecalis, Diplococcus pneumoniae.

Față de germenii Gram negativi activitatea sa este în unele cazuri superioară celei a tetraciclinei și cloramfenicolului și de 10 ori mai puternică decît a penicilinei G.

Indicații: tratamentul infecțiilor respiratorii, urinare și digestive cu germeni sensibili la penicilină.

Flacoane a 250 și 500 mg ampicilină anhidră.

METICILINA

2,6-dimetoxipenicilina sodică monohidrat — flacoane.

Flacoane conținînd: 1 g dimetoxibenzamido penicilinat de sodiu monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză activă față de stafilococii producători de penicilinază, rezistenți la alte peniciline. Fiind distrus de sucul gastric Meticilina se administrează exclusiv parenteral

Indicații: infecții cu stafilococi rezistenți la penicilinele uzuale, infecții complexe (plăgi și arsuri suprainfectate) septicemii.

OXACILINA

5 - metil — 3 - fenil — 4 - izoxazolil penicilină sodică monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză cu administrare orală, rezistentă la acțiunea sucului gastric și parenterală — intramuscular cu spectru de acțiune asemănător penicilinei G fiind activă și în infecțiile cu stafilococi penicilino-rezistenți.

Indicații: infecții stafilococice, rezistente la penicilină G, abcese pulmonare, osteomielite, endocardite, furuncule, plăgi infectate. strepto și pneumococii.

Flacoane a 250 și 500 mg oxacilină sodică monohidrat.

SOLVOCILIN®

Rolitetracyclinum (DCI)

Flacoane conținînd 300 mg PMT echivalentul a 0,275 g tetraciclină clorhidrică (pentru administrare intravenoasă) și 0,350 mg PMT (pentru administrare intramusculară).

Acțiune terapeutică: derivat al tetraciclinei cu spectru de acțiune asemănător cu al acesteia.

Indicații: infecții cu germeni sensibili la tetracicline, infecții pulmonare (bronhopneumonii, pneumonii, bronșiectazii infectate, pneumonii mixte, ornitoză), infecții ale căilor biliare (colecistită, csolangită acută), infecții urinare (pielonefrite, cistite) infecții ginecologice (avorturi febrile, endometrite, postabortum), septicemii cu germeni sensibili, meningite, endocardite, bruceloză, rickettsioze, mono nucleoză infecțioasă, imipietigo, furunculoză, erizipel, gonoree, lues.

Flacoane conținînd 300 mg PTM (pentru administrarea intravenoasă) și flacoane conținînd 0,350 mg PMTC (pentru administrare intramusculară, se va fabrica din anul 1971).

CONDUCTE DE STICLĂ SIAL®

Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică în vertical, din masa de sticlă specială, borosilicat Sial.® Această sticlă prezintă o rezistență mare chimică și mecanică și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale.

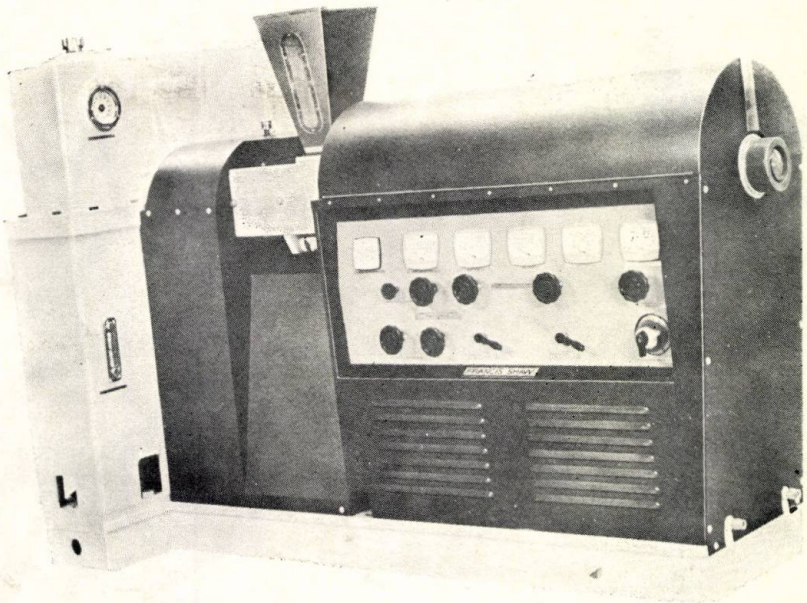
Țevile de sticlă sînt produse cu diametru interior de 15, 25, 32, 40, 50, 60, 65 mm, cu lungimi pînă la 3000 mm, însoțite de o serie completă de piese auxiliare. Parametrii tehnici ai posibilităților de folosire: presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130°C, șoc termic 90°C la creșterea temperaturii, și 60°C la scăderea temperaturii, fac posibilă folosirea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, care lucrează cu transportul de fluide.

Importator: TEHNOIMPORT, C. P. 110—București. MAȘINIMPORT, Calea Victoriei 133, București
Producător: Slovenské závody tehnického skla. Bratislava, Cehoslovacia
Exportator: GLASSEXPORT A. G., Liberec, Cehoslovacia

PUBLICOM

ESTE O MAȘINĂ DE ÎNALTĂ EFICIENȚĂ, DE MARE PRODUCTIVITATE ȘI UȘOR ADAPTABILĂ

EXTRUDERUL DE CAUCIUC CU ALIMENTARE RECE



FRANCISSHAW

Conceput pe baza standardelor metrice Extruderul Shaw are un tambur cu aerisire de 15 : 1 L/D prevăzut cu un dop de ventilație. Mecanismul de avans cu role și ambreiaj de alunecare, acceptă atît cauciucul natural, cît și cel sintetic, sub formă de benzi sau bucăți mari; sortimentul standard cuprinde mașini de 60, 90, 120 și 150 mm.

În laboratorul nostru se găsește o mașină de 90 mm, la dispoziția cumpărătorilor pentru demonstrații și apreciere.

Cereți relații detaliate despre mașina de tăiat Shaw, proiectată pentru transformarea plăcilor de cauciuc în bucăți potrivite pentru a fi alimentate într-un extruder.

Îndelungata noastră experiență în proiectarea și fabricarea instalațiilor pentru industria de cauciuc și materiale plastice ne dă posibilitatea să proiectăm instalații complete, efectuînd montajul și punerea în funcțiune. Francis Shaw Service vă stă la dispoziție în orice țară.

VULCANIZARE ÎN PAT FLUIDIZAT

Procesul de vulcanizare continuă — o metodă de vulcanizare continuă a unor pigmenți de cauciuc solid sau spongios de calitate superioară — are loc în Ballotini, (cu sfere mici de sticlă), care, cînd sînt fluidizate, posedă caracteristicile dezirabile ale unui lichid în fierbere ușoară, încălzind în mod simetric suprafața produsului extrudat. Particulele fluidizate sînt folosite datorită transferului lor de căldură ridicat; reglarea temperaturii în cadrul unei toleranțe de $\pm$ 2°C, este realizată prin folosirea unui dispozitiv de reglare cu mai multe puncte.

Mașina este fabricată pe baza unei licențe a firmei RAPRA.

Engineers to the rubber and plastic industries

FRANCIS SHAW

FRANCISSHAW

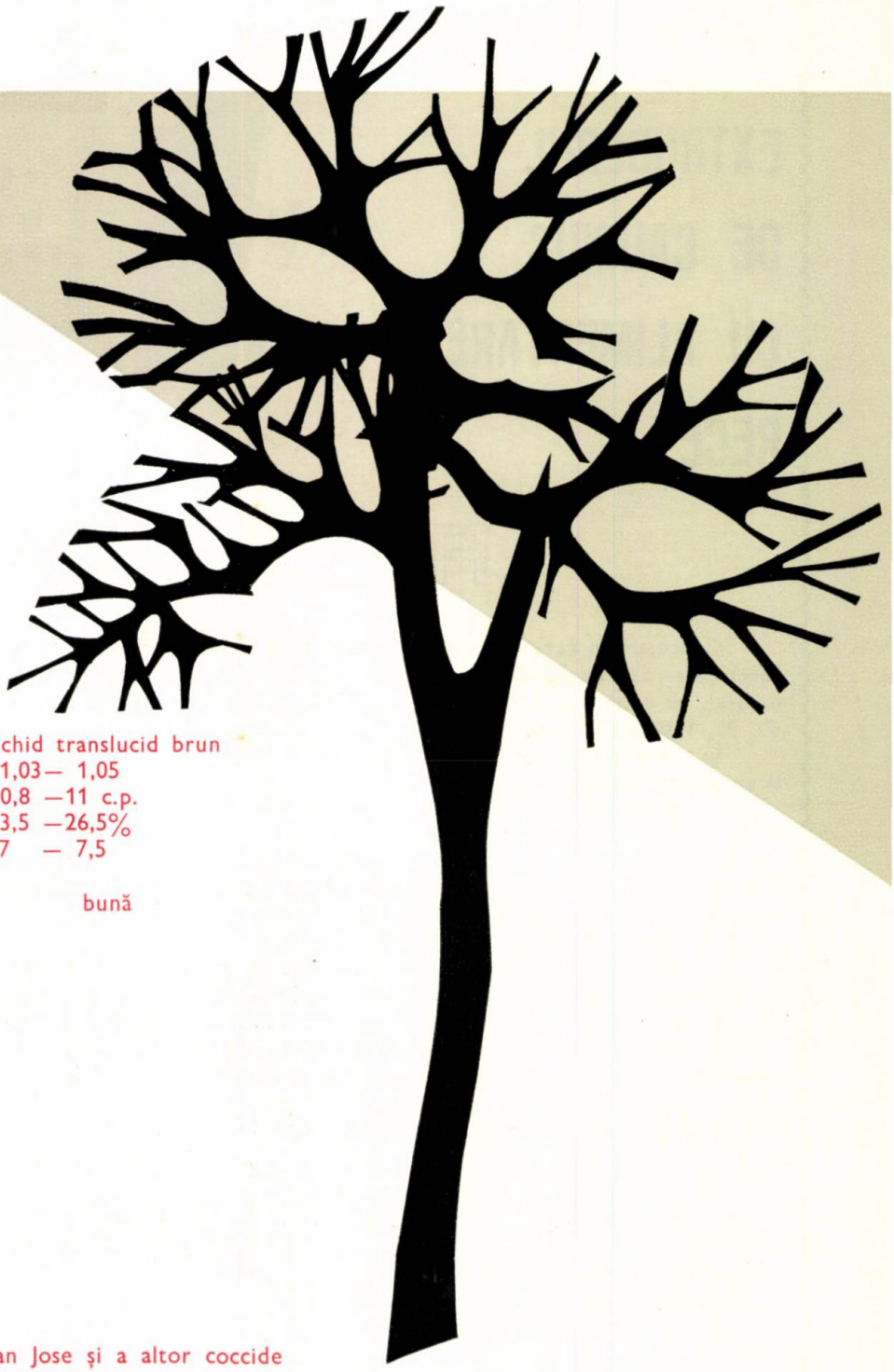
Francis Shaw & Co. Ltd.,

MAȘINI INDIVIDUALE, FABRICI ȘI INSTALAȚII COMPLETE PENTRU INDUSTRIILE DE CAUCIUC ȘI MATERIALE PLASTICE

Biroul de vînzări: Manchester, Anglia
Telegrame: Calender Manchester,
Tel.: 061.223 1313
(15 linii). Telex: 667 057
Birouri în Londra, Birmingham și Canada
Agenți și deținători de licență în lumea întreagă.

PUBLICOM

Dibutox



Caracteristici

Condiționat cu trietanol amină și metanol	
Aspect	lichid translucid brun
Densitate la 25°C	1,03— 1,05
Vîscozitate la 25°C	10,8 —11 c.p.
Conținut în substanță activă	23,5 —26,5%
*p*H	7 — 7,5
Stabilitatea emulsiei de 3% vol, timp de 4 ore	bună

Ambalaj

Butoaie de polietilenă 60 l.

Întrebuințări

La combaterea păduchelui de San Jose și a altor coccide în pomicultură, prin tratamentul de iarnă.

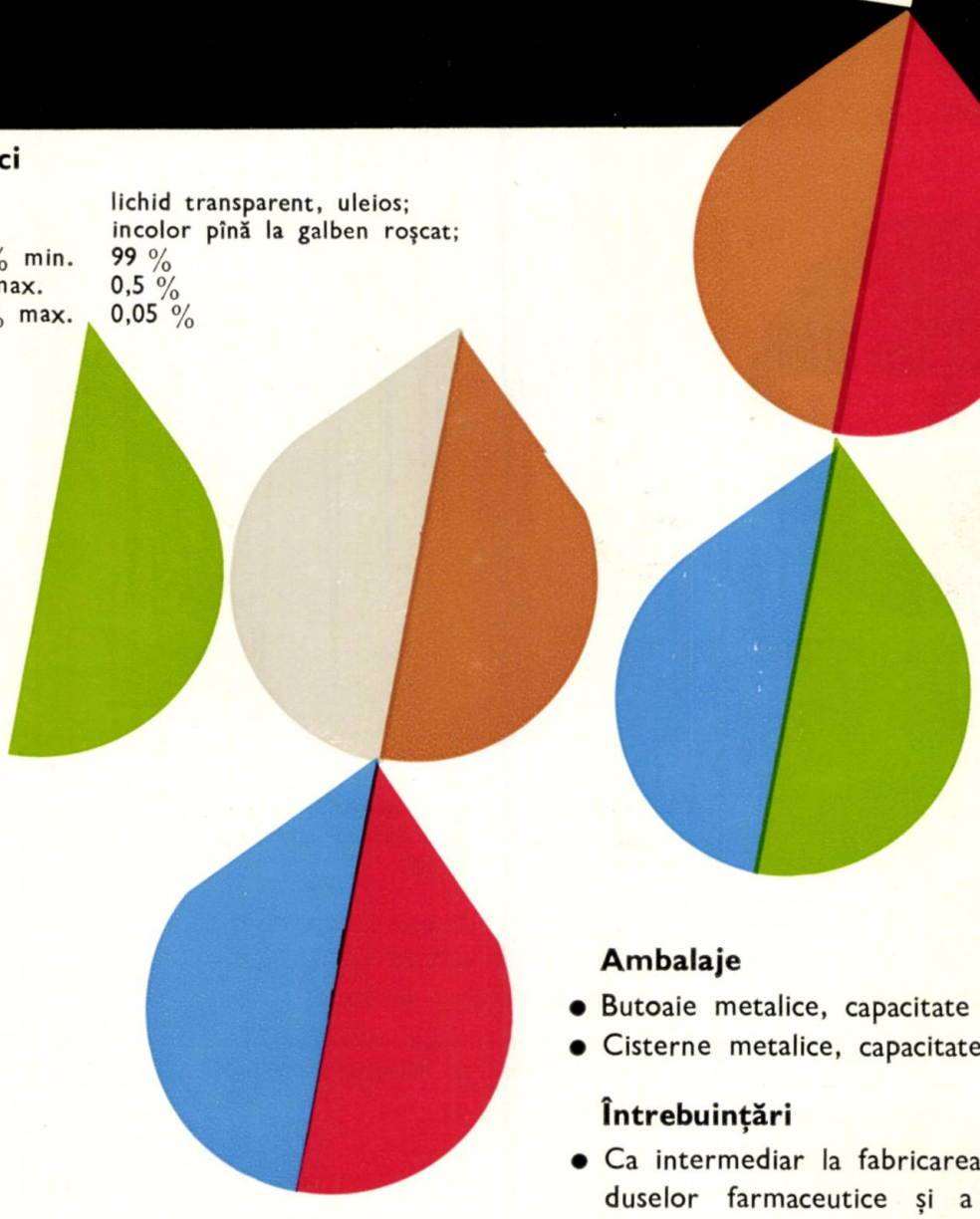
AZOEXPORT

EXPORT — IMPORT ◇ BD. REPUBLICII, 10 ◇ BUCUREȘTI — ROMÂNIA ◇ TELEFON: 13.43.60 ◇ Telex: 4

anilina

Caracteristici

Aspect	lichid transparent, uleios;
Culoare	incolor pînă la galben roşcat;
Concentraţie % min.	99 %
Umiditate % max.	0,5 %
Nitrobenzen % max.	0,05 %



Ambalaje

- Butoaie metalice, capacitate 200 litri
- Cisterne metalice, capacitate 20 şi 40 tone

Întrebuinţări

- Ca intermediar la fabricarea coloranţilor, produselor farmaceutice şi a răşinilor sintetice

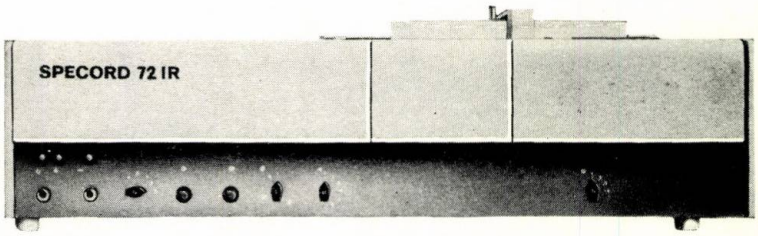
AZOEXPORT

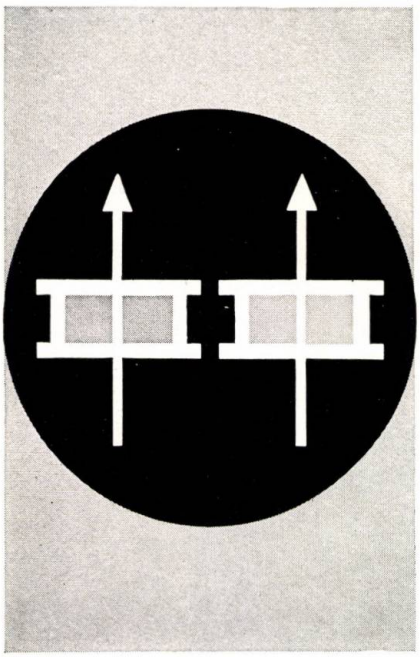
EXPORT — IMPORT ✧ Bd. Republicii, 10 ✧ BUCUREŞTI — ROMÂNIA ✧ Telefon 13.43.60 ✧ Telex: 489

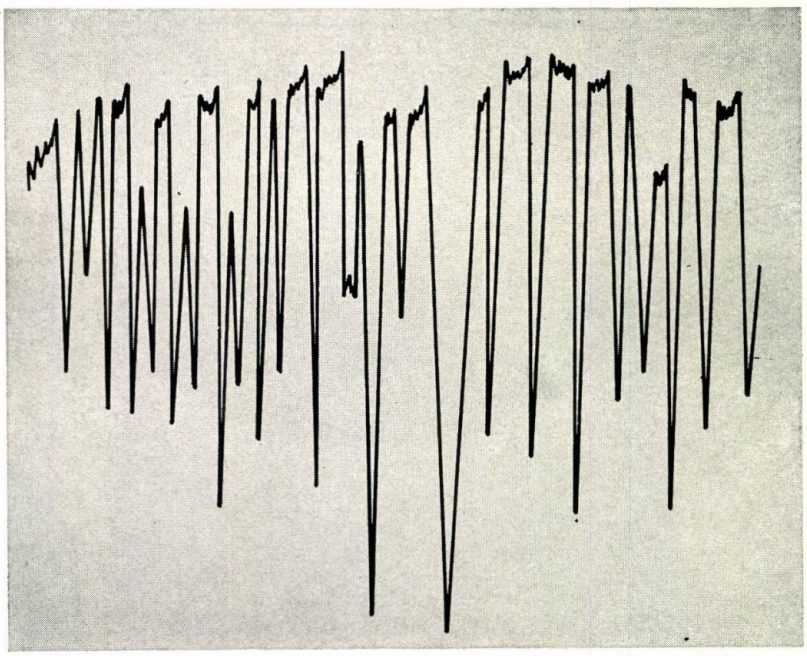
Spectrofotometru

Spectrofotometru

SPECORD 71 IR
SPECORD 72 IR







Aparate moderne cu dublu fascicol și înregistrare complet automatizată pentru măsurători de extincție respectiv transmisie în spectrul IR

SPECORD 71 IR 4600 la 650 cm^{-1}
SPECORD 72 IR 1100 la 400 cm^{-1}
Rezultate rapide și perfecte

Înaltă precizie fotometrică-capacitate mare de rezoluție—patru viteze de înregistrare—patru scări de frecvență (pulsație).

CARL ZEISS JENA

VEB Carl Zeiss JENA

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM

UGILOR

O marcă cu renume mondial

Pentru a primi gratuit o documentaţie, bifaţi produsul sau produsele din gama care vă interesează:

- ACRILONITRIL
- ACID CIANHIDRIC
- ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- METACRILAT DE METIL
- METACRILAT DE ETIL
- METACRILAT DE BUTIL
- METACRILAT DE IZOBUTIL
- METACRILAT DE HEXIL
- METACRILAT DE HEPTIL
- METACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- METACRILAT DE LAURIL
- METACRILAT DE STEARIL
- METACRILAT DE DIMETIL-AMINOETIL
- MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ACID METACRILIC
- ACRILAT DE METIL
- ACRILAT DE ETIL
- ACRILAT DE BUTIL
- ACRILAT DE IZOBUTIL
- ACRILAT DE HEXIL
- ACRILAT DE HEPTIL
- ACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ACRILAT DIIZOOCTIL
- ACID ACRILIC
- ACRILAMIDĂ
- ACETONITRIL

BON DE DECUPAT

Nume .... Instituţie .....

Adresă .....

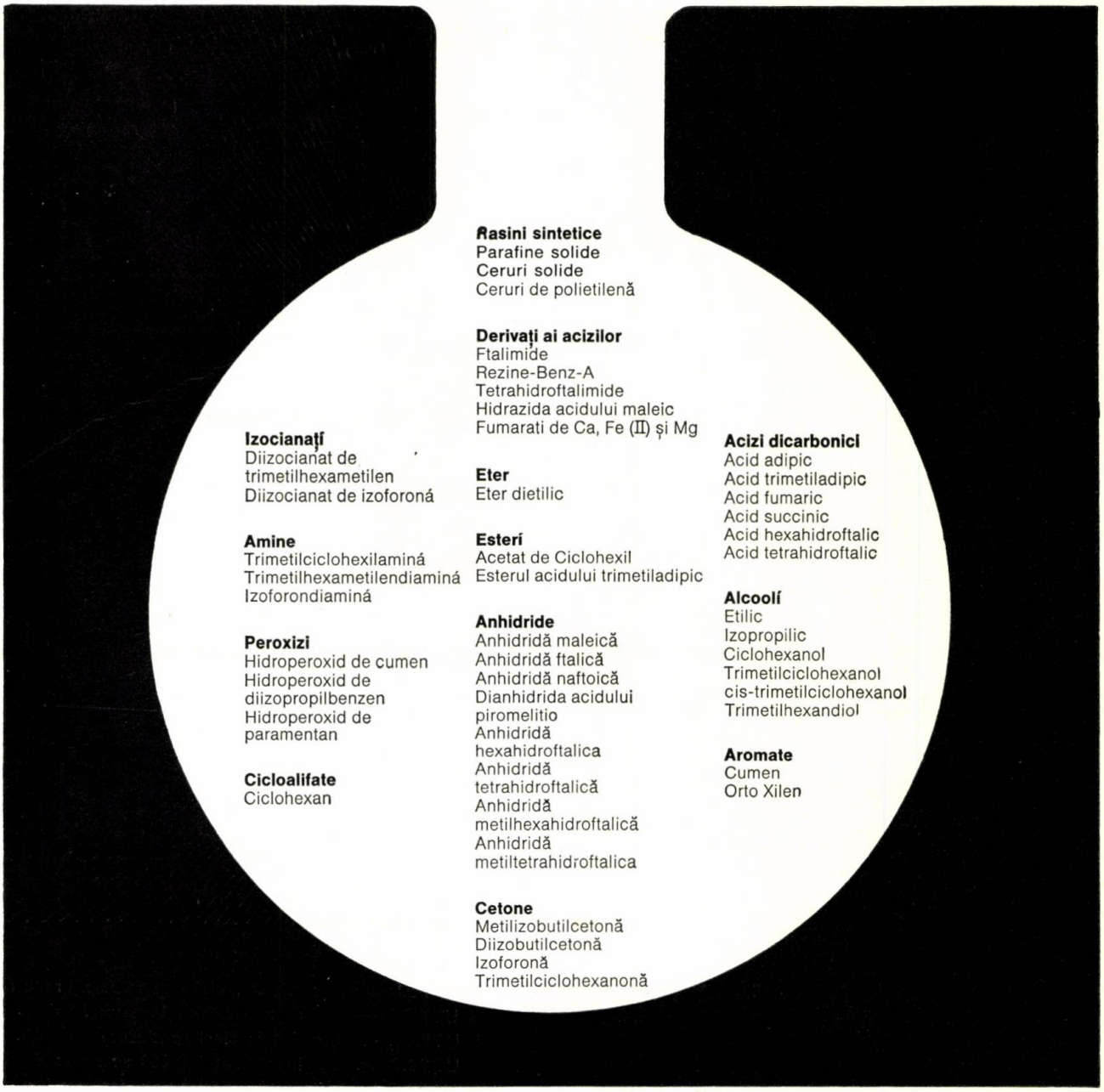
Trimiteţi acest bon completat la Direction Commerciale UGILOR, 5, rue du Général Foy, Paris 8, — FRANCE — Tel. 292.31.00

Bazîndu-se pe calitate, varietate mare a produselor,
UGILOR exportă cu regularitate în peste 30 de ţări
UGILOR este prezent în cinci continente
UGILOR produce în prezent 200 000 t/an monomeri acrilici
UGILOR, o societate franceză care trece frontierele

LISTA REPREZENTANŢELOR ÎN STRĂINĂTATE 1970

CARST & WALKER PTY LTD. — Africa de Sud — 37 Von Brandis Street Johannesburg
BRENNTAG GmbH — Republica Federală a Germaniei — Reichspräsidentenstrasse 21/25 433 Mulheim/Ruhr
JUAN P. DENIS — Argentina — Avenida Roque Saenz Pena. 846 Off. 402/401 BUENOS AIRES
BROWN & DUREAU Ltd. — Australia — Kavanagh & Ireland Streets South MELBOURNE, 3205 Vic. 38—44 Mountain Street SYDNEY 2000 N.S.W.
DONAU CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT — Austria — Am Neumarkt 10 — Postfac 30. 1037 WIEN
ETS V. MARCOUX — Belgia — 4/10, rue du Dobbelenberg 1130 BRUXELLES
SCANBRAS INDUSTRIAL e COMERCIAL S.A. — Brazilia — Rue Marquês de Itú, 70—10 Sao—Paulo
KEXITURA A/S — Danemarca — Römersgade 3 COPENHAGUE K
UGIMICA S. A.— Spania — Torre de Madrid Princesa, 1 — Planta 10 nr. 11 MADRID 8
KINGSLEY & KEITH (CHEMICALS) Ltd. — Anglia — Suffolk House George Street CROYDON, CR 9 3 QL
MANFRED GOTTESMANN — Israel — 22, Lilienblum Street TEL - AVIV
UGITALIA SPA — Italia — Via Privata Vasto 1 — 20121 MILAN
CIA MEXICANA FRANCOLOR SA. — Mexic — Calz. de los Callos, 1 Al 5 MEXICO 17 DF
BROWN & DUREAU Ltd. — Noua Zeelandă — 14 Heather Street Parnell AUCKLAND 1
NEFRAM-CHEMIE N. V. — Olanda — NIJENBURG 75 Buitenveldert AMSTERDAM
A. F. GOUVELA Lda — Portugalia — Avenida Infante Santo 52—10 LISBONNE
AKTIEBOLAGET TREBEC — Suedia — Floragatan 2 S 102 45 STOCKHOLM 5
SUGRO S. A. — Elveţia — Sevogelstrasse 21 BALE
PABALK TICARET LIMITED SIRKETI — Turcia — Meşrutiyet Caddesi No. 99/1 Tarhan Han ISTAMBUL
UGINE KUHLMAN of AMERICA Inc. — S.U.A. — 745 Fifth Avenue NEW YORK 10022. N.Y.
MARCEL LEVECQ — Iugoslavia — 18, rue Volney — Paris 2e FRANCE

PUBLICOM



Din programul nostru de producție

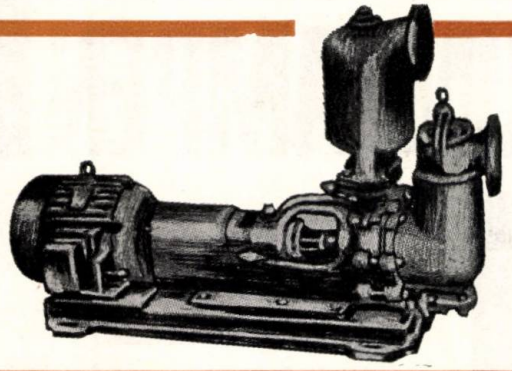
VEBA reunește interese chimice vaste sub denumirea nouă VEBA-CHEMIE AG.
Știință și tehnică formează fundamentul programului de producție în uzinele Gelsenkirchen, Bottrop, Wanne-Eickel, Embsen, Langelsheim, Erkenschwick și Drütte.

Știință și experiență sînt bazele pentru produsele care găsesc o intensă aplicație în sectorul chimic. Noi vă prezentăm aici un sector din programul de producție al VEBA-CHEMIE AG.
La cerere transmitem gratuit materiale de informație, mostre și acordăm asistență tehnică.

VEBA-CHEMIE AG

Abteilung SA 59, D 466 Gelsenkirchen-Buer · Telefon (02322) 3861 · Telex 824881
Informatiuni puteți primi din partea reprezentantului nostru:
Firma BRENNTAG GMBH, Abteilung SA 59, D 433 Mülheim (Ruhr), Postfach 320
Telefon: (02133) 3021, Telex: 856708 brtgd

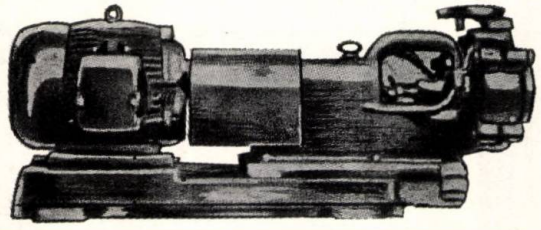
BRITISH La BOUR PUMPS



TIPURILE UHL ŞI UPL
Capacităţi pînă la 354 m³/oră (1300 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 61 m (200 picioare)

Pentru aplicaţii cu autoamorsare

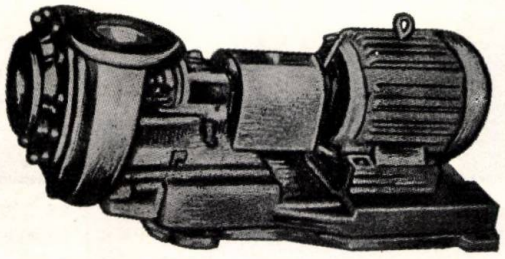
Aceste pompe moderne cu autoamorsare, au o înălţime de aspiraţie a apei garantată, de 6,1 m. (20 picioare) la o temperatură şi presiune normală; nu se folosesc supape de aspiraţie şi supape de reţinere. Ele pot fi folosite pentru lichide cu un conţinut de solide pînă la 40% în volum.



TIPUL DZT
Capacităţi pînă la 270 m³/oră (1000 g/m)
Înălţime de pompare pînă la 61 m (200 picioare)

Pentru uzul general şi pentru aplicaţii chimice corosive

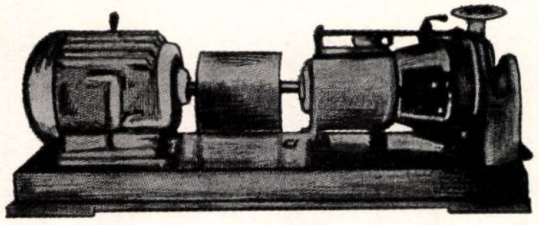
Acest sortiment de pompe este destinat uzului general pentru manipularea lichidelor corosive, a solvenţilor şi suspensiilor. Construcţia acestor pompe asigură prin îndepărtarea brăţărilor de ţeavă, un acces uşor la interiorul pompei şi la rotorul de curăţire.



TIPUL Q
Capacităţi pînă la 270 m³/oră (1000 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 45,6 m (150 picioare)

Pentru utilizări generale şi chimice corosive

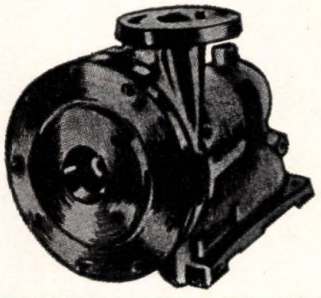
Carcasa triplu elicoidală permite o manipulare eficientă excepţională, chiar şi la capacităţi mari; această construcţie de pompă permite o mai bună manipulare nu numai a aerului şi a vaporilor, ci şi a solidelor suspendate.



TIPUL MSZ
Capacităţi pînă la 81 m³/oră (300 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 91,2 m (300 picioare)

Pentru aplicaţii implicînd procese calde

Această pompă se foloseşte în industria petrolieră şi petrochimică la manipularea hidrocarburilor şi a distilatelor la temperaturi pînă la 425°C. Construcţia sa reduce la minimum timpii de oprire, iar agregatele rotative pot fi îndepărtate fără a se deranja alinierea. La cerere pot fi livrate şi versiuni complet învelite, cu presetupe, postamente şi lagăre răcite cu apă.



TIPUL T
Capacităţi pînă la 74 m³/oră (270 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 76 m (250 picioare)

Din titan solid pentru aplicaţii chimice

Sortimentul T este confecţionat din piese forjate de calitate comercială, din titan pur sau din aliaje de titan, binecunoscute pentru rezistenţa lor la atacul multor produse chimice corosive. De asemenea, se oferă şi zirconiul şi tantalul ca material de construcţie.

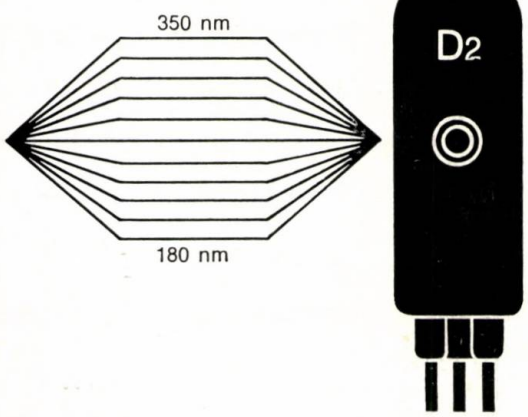
BRITISH
La BOUR
PUMP COMPANY LIMITED

DENINGTON INDUSTRIAL ESTATE, WELLINGBOROUGH NORTHANTS, ENGLAND, TEL: WELLIGBOROUGH 5080 TELEX: 31428, CABLURI: LA BOUPUMP WBORO

PUBLICOM

DEUTERIUMLAMPEN

ORIGINAL - HANAU
Für Industrie und Labor



Lămpi de imersiune
ORIGINAL HANU

Pentru industrie și laborator

Lămpi de imersiune pentru fotochimie.
Presiune înaltă — col. Hg: 150 W pînă la 40 kW.
Presiunea joasă — col. Hg: L5 W pînă la 150 W (Pentru presiune înaltă — col. Hg dotată cu metal-halogenid).
Program complet pentru întrebuințări în laborator și producția industrială.

VĂ RUGĂM CEREȚI
PROSPECTELE NOASTRE DETALIATE.

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

6450 HANAU

ORIGINAL HANAU
QUARZLAMPEN GMBH

ORIGINAL HANAU

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone : 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr. : PUBLICOM. Bucarest

RÉCLAME

• *Moderne* • *Frappante* • *Efficiente*

adressée au marché roumain en pleine évolution

THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY KNOWN FOR ITS ASCENDENT DYNAMICS AND THE QUALITY OF ITS PRODUCTS, REPRESENTED BY THE SPECIALIZED FOREIGN TRADE FIRMS:

- PETROM
- CHIMIMPORT
- AZOEXPORT
- I.M.E.C.O.
- COLOR
- DANUBIANA
- PLASTEX
- FIBREX
- PETROLEXPORT
- ROMCHIM

EXPECTS YOUR PARTICIPATION IN THE:

INTERNATIONAL EXHIBITION

OF

INDUSTRIAL EQUIPMENT

FOR OIL, CHEMISTRY, PLASTICS AND RUBBER

THAT WILL TAKE PLACE IN BUCHAREST BETWEEN 3rd—12th MAY 1972

THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY WANTS YOUR COOPERATION

FOR ANY INFORMATION ON THE PROGRAMME REFER TO THE:
BUCHAREST INTERNATIONAL FAIR DEPARTMENT
1, Piaţa Scînteii
BUCHAREST—ROMANIA
Telex: INTERFAIR BUC. 108
Telephone: 183.183
Cable: TIB BUCHAREST

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE BUCUREŞTI
COMBINATUL CHIMIC VICTORIA
COMBINATUL CHIMIC VICTORIA
Str. Aleea Uzinei nr. 8 tel. interurban 3
Livrează:
Amoniac
Acid azotic 98% şi 53%
Sulfat şi hidrat de hidrazină
Bicarbonat de amoniu tehnic
Bicarbonat de amoniu alimentar
Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (oleum)
Acid sulfuric pentru acumulatori
Sulfit de sodiu tehnic anhidru
Sulfit de sodiu cristalizat pentru uz fotografic
Metanol de sinteză
Formaldehidă tehnică
Paraformaldehidă
Hexametilentetramină tehnică
Hexametilentetramină farmaceutică
Adezivi ureoformaldehidici pentru industria lemnului (Urelit P.C.R.)
Răşini ureoformaldehidice pentru impîslituri de sticlă (Urelit I.S.)
Răşini ureoformaldehidice pentru apreturi textile (Viopret T.R.)
Schimbători de ioni:
Vionit CS-3-cationit puternic acid
Vionit AT-1-anionit puternic bazic
Vionit AS-1-anionit mediu bazic
Nitroceluloze

1972 FEB 1 6

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

produce:

OXIGEN TEHNIC:

tip 99 min 99 % vol. oxigen
tip 98 min 98 % vol. oxigen
tip 97 min 97 % vol. oxigen

AZOT COMPRIMAT:

calitatea I — min. 99,8 % vol. azot
calitatea II — min 97,5 % vol. azot

AZOTAT DE AMONIU:

îngrășământ agricol granulat, conținut
în azot: min. 34,5 %
umiditate max. 1 %

AMONIAC TEHNIC:

calitatea I — min. 99,8 % amoniac
calitatea II — min. 99,6 % amoniac

UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÂNT:

tip I — min. 46,2% azot

UREE FURAJERĂ:

tip II — min. 46 % azot

UREE TEHNICĂ:

tip III — min. 46,2 % azot

NITROCALCAR 28 % azot

CATALIZOTOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2

CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de alumină

CATALIZATOR DE ZINC pe cărbune activ pentru sinteza acetatului de vinil

BUTANOL min 95 %
ACID ACETIC 98,5 %
POLIACETAT DE VINIL
ACID NICOTINIC ZOOTEHNIC ȘI FARMACEUTIC

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — BUCUREȘTI